

SÉRIE A, N° 875

N° D'ORDRE :

1689

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Georges CHAUDRON

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES RÉACTIONS RÉVERSIBLES DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LES OXYDES MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — MÉTHODES POUR LA MESURE DES INDICES DE RÉFRACTION.

Soutenues le 2^e Juin 1921 devant la Commission d'examen

MM. H. LE CHATELIER.... *Président.*

C. FABRY..... }
M. GUICHARD..... } *Examineurs.*

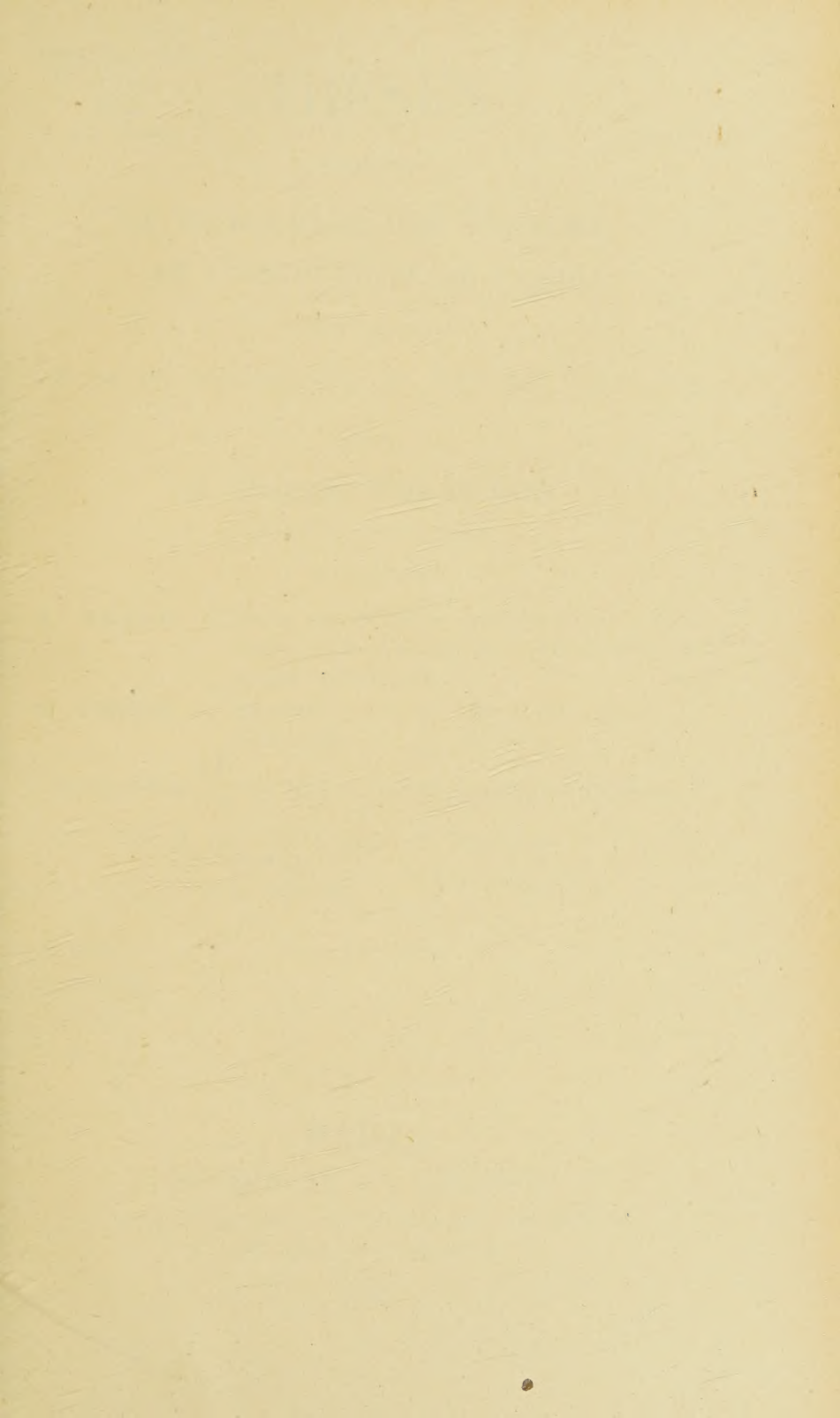
PARIS

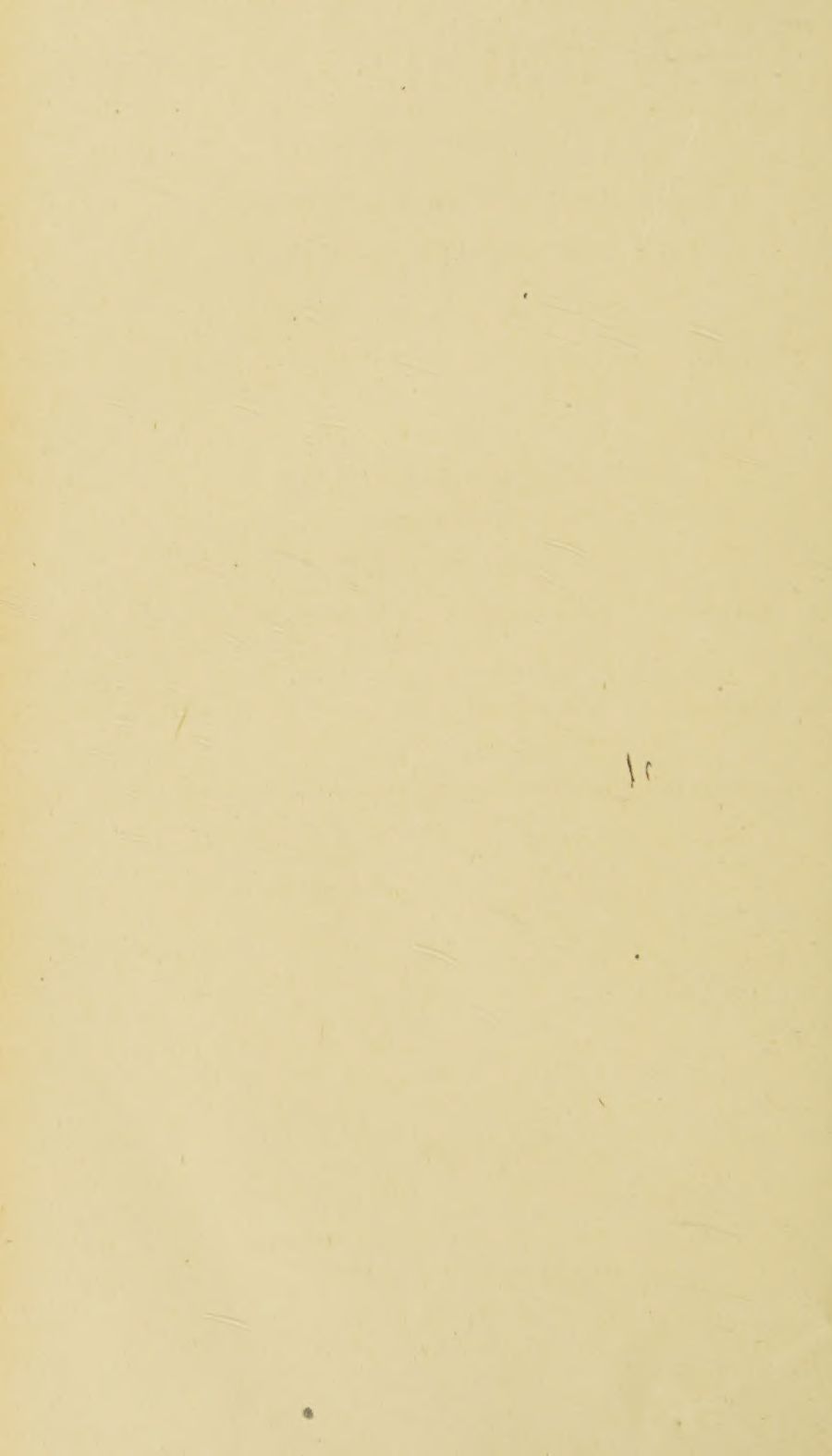
MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921





SÉRIE A, N° 873

N° D'ORDRE :

1689

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Georges CHAUDRON

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES RÉACTIONS RÉVERSIBLES DE L'HYDRO-
GÈNE ET DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LES
OXYDES MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — MÉTHODES POUR LA MESURE DES INDICES DE
RÉFRACTION.

Soutenues le 24 Juin 1921 devant la Commission d'examen

MM. H. LE CHATELIER.... *Président.*

C. FABRY..... } *Examineurs.*
M. GUICHARD..... }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof...* Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL,

Profess. honoraires.. { P. PUISEUX,
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ
 BOUTY.

	LIPPMANN	Physique.
	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	G. BONNIER	Botanique.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
<i>Professeurs</i>	G. PRUVOT.....	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Mécanique rationnelle.
	CL. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	LEBESGUE.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	COTTON	Physique théorique et physique céleste.
	DRACH	Mathématiques générales.
	CH. FABRY.....	Physique. —
	CHARLES PEREZ ...	Zoologie, anatomie, physiol. comparée
	N.....	Histologie.
	LEDUC.....	Physique.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	LESPIEAU	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie.
	BLAISE... ..	Chimie organique.
	PÉCHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.).

Secrétaire..... D. TOMBECK,

A MON MAITRE

M. HENRY LE CHATELIER

MEMBRE DE L'INSTITUT

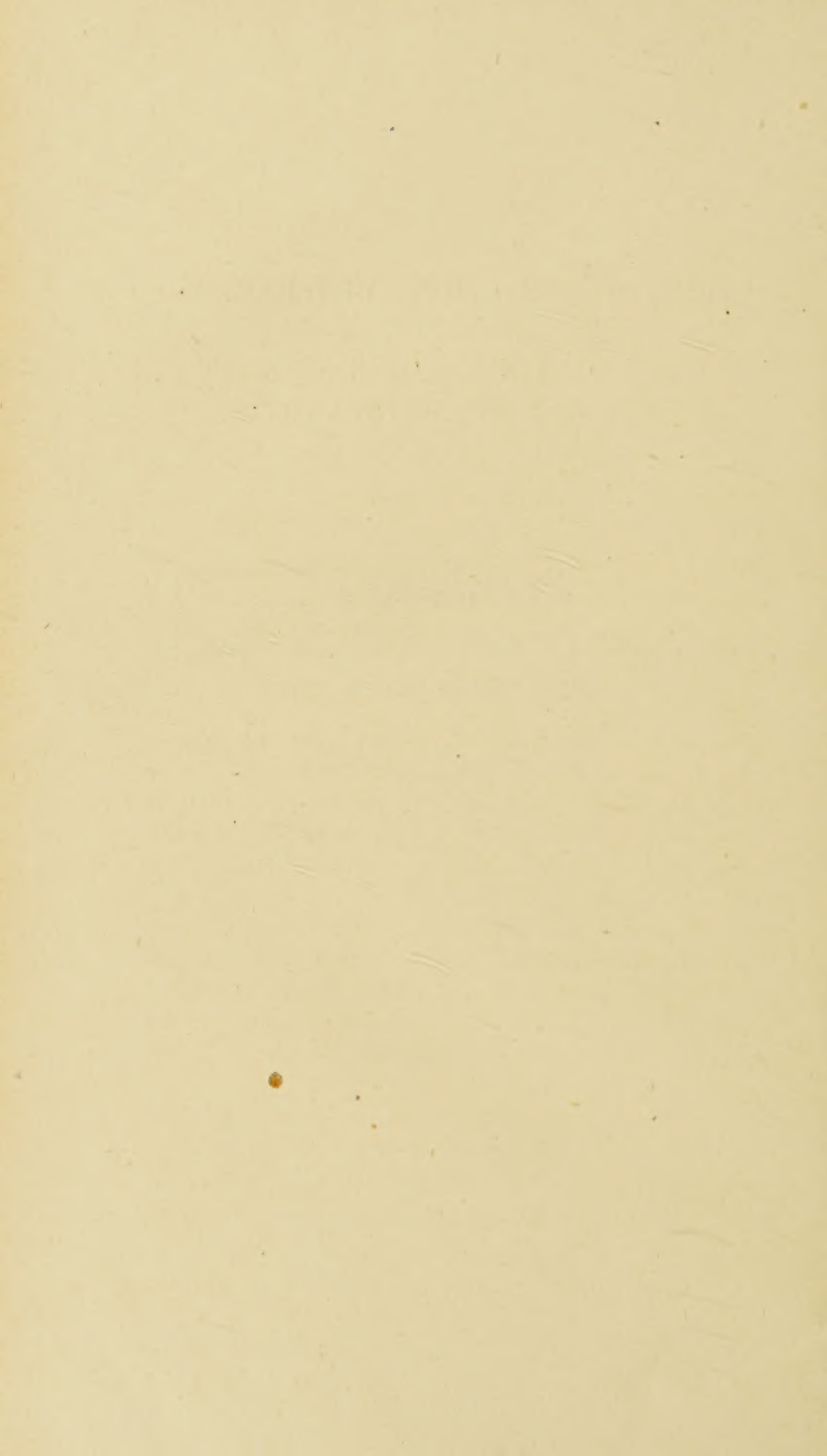
Hommage de sincère reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MÉMOIRE

DE MES CAMARADES DU 53^e RÉGIMENT D'ARTILLERIE DE CAMPAGNE
MORTS POUR LA FRANCE.



ÉTUDE DES RÉACTIONS RÉVERSIBLES DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LES OXYDES MÉTALLIQUES

INTRODUCTION

Sainte-Claire Deville, dans un travail resté classique, a étudié la réaction réversible de la vapeur d'eau sur le fer. Cet équilibre est généralement représenté par l'équation symbolique suivante :



où les phases solides seraient le fer et l'oxyde magnétique.

Les mesures de Preuner complétant celles de Sainte-Claire Deville ont définitivement montré que la loi d'action de masse, établie pour les systèmes gazeux homogènes, s'applique encore à cet équilibre. Il semblait donc, à première vue, que l'étude de cette réaction importante fut terminée.

Cependant, aucune recherche n'avait été entreprise pour déterminer la nature exacte de l'oxyde formé dans cet équilibre. Or les conditions de cet équilibre doivent varier avec la nature des oxydes en présence. Je me suis donc décidé à reprendre l'étude générale des réactions réversibles de l'hydrogène avec les oxydes de fer.

Un autre réducteur gazeux, l'oxyde de carbone, plus intéressant encore vu l'importance pratique de ses emplois, donne lieu à des équilibres semblables dont dépend toute la théorie du haut fourneau. Il existe sur ce système un travail

bien connu de Baur et Glassner, dont les résultats se heurtent cependant à des objections théoriques graves.

Je montrerai dans mes conclusions l'erreur commise par ces deux savants. Ils n'ont pas reconnu un fait capital : l'instabilité du protoxyde de fer aux basses températures.

J'ai pu établir cette propriété importante des oxydes du fer par des méthodes variées, toutes concordantes.

Ces études plus particulièrement intéressantes avec le fer, pouvaient s'étendre à d'autres métaux voisins. Pour ces éléments je me suis borné à la mesure des équilibres avec l'hydrogène et la vapeur d'eau.

Dans l'étude des équilibres, dont l'établissement est souvent très lent, il importe d'avoir une méthode d'analyse permettant des mesures continues, sans altérer le système chimique ; les procédés physiques sont préférables aux analyses chimiques.

Dans le cas des équilibres avec l'hydrogène et la vapeur d'eau, la simple mesure de pression, déjà employée par Sainte-Claire Deville, permet l'analyse du mélange gazeux.

Avec l'oxyde de carbone et le gaz carbonique, rien de semblable n'était possible. Il fallait employer des mesures portant sur la variation d'une autre propriété physique du mélange gazeux ; j'ai pris les indices en les mesurant par la méthode interférentielle.

La difficulté principale que l'on rencontre dans ce genre d'études, provient de la lenteur des réactions au voisinage de l'équilibre. On pouvait chercher à augmenter ces vitesses en facilitant la diffusion des gaz. J'ai adopté un dispositif expérimental permettant une circulation continue du mélange gazeux sur les phases solides.

J'exposerai mes recherches dans l'ordre suivant :

CHAPITRE PREMIER. — Réactions réversibles de l'hydrogène sur les oxydes de fer.

CHAPITRE II. — Réactions réversibles de l'hydrogène sur quelques oxydes de la famille du fer.

CHAPITRE III. — Réactions réversibles de l'oxyde de carbone sur les oxydes de fer.

CHAPITRE IV. — Calcul des constantes de l'équilibre du gaz à l'eau à partir des mesures précédentes.

CHAPITRE V. — Contribution à l'étude des propriétés chimiques des oxydes de fer.

J'ai poursuivi ces travaux dans le laboratoire de M. le professeur Le Châtelier, à la Sorbonne. Commencés quelques mois avant la guerre, ils furent repris après cinq années d'interruption.

Je tiens à remercier mon maître, M. Le Châtelier, de l'accueil, particulièrement bienveillant, qu'il me fit à mon retour des armées.

Je lui dois la plus vive reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à mon étude, l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à mes recherches et les nombreux conseils dont il a bien voulu m'honorer.

J'exprime toute ma gratitude à M. Guichard, maître de conférences à la Sorbonne, qui m'a toujours prodigué, avec la plus extrême obligeance, les plus précieuses indications.

CHAPITRE PREMIER

RÉACTIONS RÉVERSIBLES DE L'HYDROGÈNE SUR LES OXYDES DE FER

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

La loi d'action de masse dans un système gazeux homogène peut s'écrire :

$$\sum n \frac{dp}{p} = 0 \quad (1)$$

où p est la pression partielle et n le nombre de molécules de l'un des composants.

Elle s'appuie sur la loi expérimentale de Mariotte et Gay-Lussac et la loi du mélange des gaz, toutes lois dont le degré d'approximation est bien supérieur à celui des mesures d'équilibres.

En l'appliquant à l'équilibre suivant :



les corps solides n'ont pas à être représentés dans l'expression $\sum n \frac{dp}{p}$; il faut remarquer que cette simplification implique une tension des corps solides constante pour chaque température, et, en intégrant l'équation (1), on obtient :

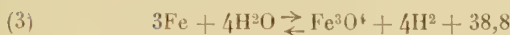
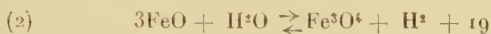
$$\text{Log } p_{\text{H}^2\text{O}} - \text{Log } p_{\text{H}^2} = \text{Const}$$

d'où : $\frac{p_{\text{H}^2\text{O}}}{p_{\text{H}^2}} = K$ pour une température donnée.

Chaque système étant déterminé par la nature de ses deux phases solides qui seront fer et protoxyde, fer et oxyde magnétique, et enfin protoxyde et oxyde magnétique, nous mesurerons les valeurs de $K = \frac{p_{\text{H}^2\text{O}}}{p_{\text{H}^2}}$ pour chaque température.

La loi du déplacement de l'équilibre avec la température nous permet de prévoir dans quel sens variera K .

Les trois systèmes possibles sont représentés par les équations chimiques :



où nous indiquons les chaleurs de réaction à la température ordinaire.

Remarquons que ces équilibres sont indifférents à la pression.

Si on élève la température de ces systèmes en équilibre à la température ordinaire, la réaction se produira dans un sens tel, qu'elle sera accompagnée d'une absorption de chaleur.

Donc $K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ va croître avec la température.

L'équation d'équilibre de ces systèmes, si n est le nombre de molécules gazeuses dans chaque membre, pourra s'écrire :

$$\frac{1}{AR} \int L \frac{dT}{T^2} + \text{Log } K^n = \text{Const.}$$

Si les valeurs de K aux températures T_1 et T_2 sont respectivement K_1 et K_2 , on aura en supposant que L ne varie pas dans l'intervalle de température :

$$n \text{ Log } K_1 = \frac{L}{ART_1} + \text{Const.}$$

$$n \text{ Log } K_2 = \frac{L}{ART_2} + \text{Const.}$$

(1) Ces chaleurs de réaction se trouvent calculées page 21, fin chapitre premier.

d'où l'on a par soustraction et en se servant des logarithmes vulgaires :

$$L = - n \frac{4,57(\log K_1 - \log K_2) T_1 T_2}{T_1 - T_2} \text{ cal.}$$

formule bien connue, qui nous permettra de calculer la chaleur de réaction pour la température $\frac{T_1 + T_2}{2}$.

HISTORIQUE. — *Mémoire de Debray* ⁽¹⁾

Debray, dans un mémoire intitulé « De l'action exercée par un mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et leurs oxydes », a montré que les mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau réagissaient différemment suivant leur composition. Il indique, dans ce travail, une préparation du protoxyde de fer, par l'action sur le sesquioxyle de fer chauffé au rouge de mélanges, dont les proportions d'hydrogène et de vapeur d'eau varient entre $H^2 + H^2O$ et $2H^2 + H^2O$.

Il fait remarquer l'intérêt que présenterait une étude semblable sur les oxydes de tungstène et de molybdène.

Le dispositif expérimental employé par Debray, était le suivant : l'hydrogène passe dans un laveur contenant de l'eau maintenue à une température connue, le courant est assez lent pour que l'hydrogène se sature de vapeur d'eau ; la tension de la vapeur d'eau sera donnée par les tables de Regnault ; le mélange gazeux passe ensuite dans un tube en porcelaine contenant les oxydes placés dans la nacelle ; les gaz sortent à la pression atmosphérique, la composition du mélange gazeux est donc connue ; la pesée de la nacelle avant et après l'expérience indique le sens de la réaction.

(¹) *C. R.*, t. XLV, 1857, p. 1019.

Il faut remarquer que par suite de la lenteur des réactions au voisinage de l'équilibre, cette méthode ne permet pas une détermination pratique de la composition de la phase gazeuse en équilibre avec les phases solides ; elle donne seulement des limites très écartées entre lesquelles se trouve la valeur vraie.

Toutefois, elle a été reprise par M. M. Guichard ⁽¹⁾ pour l'étude de la réaction réversible de la vapeur d'eau sur le molybdène à 800°, et aussi par Hilpert et Beyer ⁽²⁾ dans le but de déterminer les conditions de préparation de l'oxyde magnétique et du protoxyde de fer.

Mesures de Sainte-Claire Deville ⁽³⁾ .

Les mesures de Sainte-Claire Deville étaient conduites de la manière suivante : du fer était chauffé dans un tube en porcelaine placé dans un bain de vapeur à température fixe d'ébullition, soufre, cadmium, zinc, etc... (ces étuves sont décrites dans le mémoire de Deville et Troost sur la détermination des densités de vapeur) ⁽⁴⁾.

Le tube communiquait par une extrémité avec une cornue contenant de l'eau liquide maintenue à température constante, l'autre extrémité en relation avec un manomètre ; la cornue était entourée de glace. Il mesurait pour chaque température du fer une tension d'hydrogène humide $p_{H_2O} + p_{H^2}$.

Dans une seconde série de mesures il a opéré avec une tension de vapeur d'eau variant entre 9 et 16 mm.

⁽¹⁾ GUICHARD, *Thèse Paris*, 1901, *Ann. Ch. ph.*, p. 512, t. XXIII.

⁽²⁾ *Berichte d. d. ch. G.*, 1911, t. II, p. 1609.

⁽³⁾ SAINT-CLAIRE DEVILLE, *C. R.*, 1870, t. LXX, pp. 834, 1105, 1201, 1871, t. LXXI, p. 30.

⁽⁴⁾ *Ann. Phys. et Ch.*, 3^e série, t. LVIII.

Ces mesures se résument dans le tableau suivant :

Mesures de Deville ⁽¹⁾

Température du fer	Tension de la vapeur d'eau 4 mm. 6 valeur de $\frac{p_{H_2O}}{p_{H^2}}$	Tension de la vapeur d'eau variant entre 9 mm. et 16 mm. valeur de $\frac{p_{H_2O}}{p_{H^2}}$
200°	0,048	0,05
360	0,11	0,12
440	0,18	0,17
860	0,35	0,55
1.040	0,5	0,76
1.600	0,9	1,4

A l'époque de Deville, on ne connaissait les points fixes aux températures élevées qu'avec une grossière approximation, il était en outre très probable que le tube d'expérience n'était pas rigoureusement à la température de l'étuve ; il y a donc à tenir compte de ces remarques pour l'interprétation des résultats aux températures de 860°, 1040° et 1600°.

Les valeurs trouvées aux basses températures satisfont bien à la loi d'action de masse.

Preuner ⁽²⁾ a repris ces expériences vers 1000°, il avait

⁽¹⁾ Ces mesures de DEVILLE furent interprétées par DEBRAY comme montrant que le rapport $\frac{p_{H_2O}}{p_{H^2}}$ devrait être constant pour chaque température. *C. R.*, 1879, t. LXXXVIII, p. 1342.

⁽²⁾ PREUNER, *Zf. P. ch.*, t. XLVII, p. 416, 1904.

pensé que, dans l'appareil de Deville, la diffusion des gaz devait se faire très lentement.

On peut en effet considérer la vitesse de réaction comme fonction de deux autres vitesses : celle à la surface de séparation des phases et celle de diffusion dans la phase gazeuse ; or, cette dernière n'est évidemment que peu influencée par l'élévation de la température dans la zone de réaction. Vers les hautes températures Deville pouvait donc constater au bout de quelques minutes une pression fixe d'hydrogène, sans avoir pour cela atteint l'équilibre.

Pour remédier à cet inconvénient, Preuner se servit d'un appareil permettant le brassage du mélange gazeux. Il vérifia la loi d'action de masse à trois températures : 900, 1000 et 1100°, en faisant varier les tensions de vapeur d'eau de 10 à 40 mm. Ses résultats sont constants aux erreurs de mesures près qui sont inférieures à 5 o/o.

Pour Deville et Preuner, les phases solides de l'équilibre étudié étaient le fer et l'oxyde magnétique.

Nous avons dit précédemment que Debray indiquait que les mélanges $H^2 + H^2O$ et $2H^2 + H^2O$, réduisaient au rouge le sesquioxyde à l'état de protoxyde de fer ; cette température était certainement comprise entre 600 et 800°. Or, nous trouvons que les chiffres de Deville indiquent pour les équilibres aux mêmes températures entre le fer et l'oxyde magnétique, des mélanges plus riches en hydrogène.

D'autre part les chiffres de Preuner permettent de calculer la chaleur de réaction :

$$Q_{960} = -4 \cdot \frac{4,584 (\log 0,69 - \log 0,78) 1173 \cdot 1298}{125} = 4 \times 2,98 \text{ Cal.}$$

Comme nous le verrons plus loin, cette valeur est inadmissible pour le système Fe, Fe^3O^4 (voir page 21).

L'existence de plusieurs systèmes était donc probable.

PREMIER DISPOSITIF DE MESURES EMPLOYÉ ⁽¹⁾

L'appareil dont nous avons donné le schéma ci-dessous, fig. 1, se compose :

D'un tube en porcelaine, placé dans un four électrique à

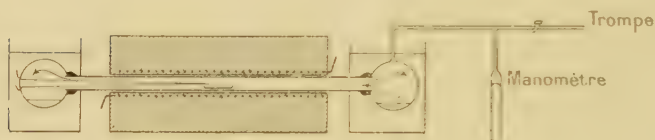


Fig. 1.

résistance, deux capuchons en verre très mince ferment ce tube, ils sont placés dans deux thermostats à la même température, qui est de quelques degrés inférieure à la température ambiante.

L'appareil était en communication avec un manomètre et une trompe pour faire le vide. Les phases solides étaient placées dans une nacelle, dans la zone de température uniforme du four ; la température était mesurée avec un couple thermo-électrique ⁽²⁾.

La mesure de pression au manomètre donnait $p_{H_2O} + p_{H_2}$; l'eau liquide condensée sur les capuchons de verre donnait la tension p_{H_2O} dans l'appareil, qui était celle correspondant à la température des thermostats.

Il y a lieu de remarquer que la disposition de l'appareil devait favoriser la diffusion des gaz ; cependant il était difficile de faire des mesures d'une durée supérieure à deux heures par suite de la difficulté de maintenir à égalité et cons-

⁽¹⁾ Voir *C. R.*, t. CLIX, page 237, séance du 20 juillet 1914.

⁽²⁾ Le couple a été gradué en prenant quatre points fixes qui sont : ébullition de l'eau, du soufre, point de fusion du chlorure de sodium et de l'eutectique cuivre oxydure. Couple platine, platine rhodié de M. LE CHATELIER, pour les détails techniques de la graduation voir BURGESS et LE CHATELIER : *Measurement of high temperatures*, 1912, p. 189.

tantes les températures des deux thermostats ; ce temps était insuffisant pour obtenir une valeur suffisamment approchée de l'équilibre par oxydation aux basses températures.

EMPLOI D'UN APPAREIL PERMETTANT LA CIRCULATION
DU MÉLANGE GAZEUX

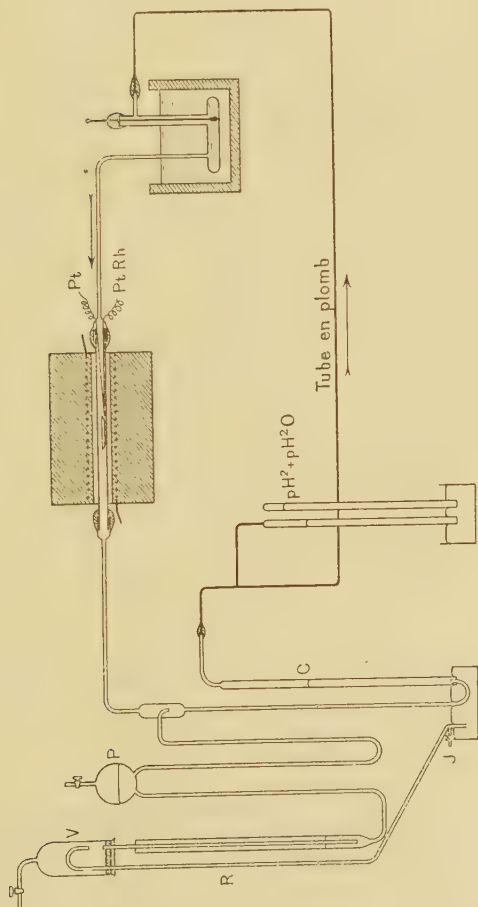


Fig. 2.

Ce nouveau dispositif est en somme une synthèse de ceux employés par Debray et Deville.

Ses avantages sont les suivants : brassage continu de la phase gazeuse, emploi d'un seul thermostat éloigné du four électrique. Il va nous permettre de préciser notre diagramme principalement aux basses températures.

Description de l'appareil

Une nacelle contient les corps solides, elle est placée dans un tube en porcelaine chauffé dans un four électrique à résistance, et dans la zone de température uniforme du four ; la soudure chaude du couple thermo-électrique est au contact de la nacelle. Une extrémité du tube est en communication avec un laveur contenant de l'eau liquide et plongé dans un thermostat. La température de ce thermostat est toujours inférieure de quelques degrés à la température ambiante et elle est connue au 1/10 de degré. L'autre extrémité du tube est en communication avec une chute de mercure ⁽¹⁾ qui aspire le mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau ; puis le mélange se dégage sous une cloche en communication avec le laveur. Les gaz parcourent donc indéfiniment un circuit ; la vitesse de circulation est très lente pour permettre la saturation en vapeur d'eau par le passage dans le laveur et aussi pour ne pas abaisser la température de la nacelle. La trompe est réglée de façon à lui faire débiter environ 50 cm³ à l'heure.

Marche d'une mesure

On fait le vide dans l'appareil, la pression indiquée par le manomètre est celle correspondant à la tension de la vapeur d'eau pour la température du thermostat.

On mesurait la tension p_{H_2O} à moins de 1/10 de mm. La

(1) Le mercure est remonté par le système de Verneuil, une trompe à eau fait un vide partiel en V (voir fig. n° 2), le mercure monte par chapelet dans un tube capillaire, un ajutage J permettant des rentrées d'air. Pour éviter un entraînement de bulles d'air, le mercure avant de tomber dans la chute passe dans un purgeur, en l'espèce une boule P. M. M. GUICHARD a donné ce dispositif dans un travail sur la détermination du poids atomique de l'iode (*Ann. de Chimie*, 9^e série, t. VI, p. 37).

température du four montant, il s'établissait une certaine tension d'hydrogène. Avant de commencer les mesures, l'appareil était toujours vidé, au moins une fois, afin de se débarrasser des gaz occlus par les parois de l'appareil et les oxydes placés dans la nacelle ⁽¹⁾.

La mesure de la tension totale $p_{H^{20}} + p_{H^2}$ était faite au cathétomètre à moins de 1/10 de mm.; les variations de la température du four étaient inférieures à 10° pendant la durée d'une mesure; le réglage du four se faisait en agissant sur un rhéostat sensible; le thermostat pouvait varier de 2/10 de degré pendant une expérience de trois heures.

Précision obtenue dans la mesure de $K = \frac{p_{H^{20}}}{p_{H^2}}$

On mesure la température de l'eau du laveur à moins de 1/10 de degré (la correction du zéro était inférieure à 1/20 de degré). La tension $p_{H^{20}}$ est toujours plus grande que 10 mm.; donc $p_{H^{20}}$ est mesurée à moins de 1 o/o.

La pression $p_{H^{20}} + p_{H^2}$ est mesurée au cathétomètre à moins de 1/10 de mm.

Pour les systèmes (Fe, FeO) et (Fe, Fe³O⁴) on aura :

$$(p_{H^{20}} + p_{H^2}) - p_{H^{20}} = 10 \pm 0,2$$

donc, $K = \frac{p_{H^{20}}}{p_{H^2}}$ sera connu à moins de 3 o/o.

Pour le système (FeO, Fe³O⁴), on aura :

$$(p_{H^{20}} + p_{H^2}) - p_{H^{20}} = 5 \pm 0,2$$

donc, $K = \frac{p_{H^{20}}}{p_{H^2}}$ sera connu à moins de 5 o/o.

Mesures de K à l'équilibre

Par une suite de mesures faites au bout de temps finis, il est impossible d'obtenir la valeur vraie de K; mais on obtient une limite de l'erreur en établissant l'équilibre dans les deux sens.

(1) Gaz occlus dégagés par la porcelaine et les métaux chauffés dans le vide. M. M. GUICHARD, *Anu. de Chimie*, 9^e série, t. VI, p. 297.

Pour chaque température, nous construisons un diagramme en portant en abscisses les temps, et en ordonnées les valeurs de $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$.

Les deux courbes d'oxydation et de réduction sont asymptotes à la droite correspondant à la valeur cherchée. Il faut remarquer que les vitesses des deux réactions sont notablement différentes. On arrive plus rapidement par réduction à une valeur sensiblement constante de K .

Dans ces expériences, l'excès d'hydrogène nécessaire pour obtenir l'équilibre en réduction est préparé par déplacement de l'équilibre à une température plus basse, ce qui évite toute erreur pouvant provenir d'un hydrogène impur.

Première série de mesures, effectuées avec le premier dispositif expérimental

Les constantes indiquées sont obtenues en faisant la moyenne des valeurs mesurées par réduction et par oxydation.

En faisant agir la vapeur d'eau sur du fer réduit

Température du fer	Valeur de $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$
760°	0,55
630	0,36
440	0,18 limite par réduction
360	0,12

Pour les mesures suivantes, nous introduisons dans l'ap-

pareil un mélange de 1 g. de protoxyde ⁽¹⁾ et 1 g. de fer réduit.

En partant d'un mélange Fe, FeO

Températures	Valeur de $\frac{p_{H^2O}}{p_{H^2}}$
875°	0,74
660	0,39
600	0,31
550	0,32

Nous voyons que ces points appartiennent à la même courbe que les points du tableau précédent.

Nous avons fait les mesures suivantes, en plaçant dans la nacelle 1 g. de protoxyde et 1 g. d'oxyde magnétique ⁽²⁾.

En partant d'un mélange FeO, Fe³O⁴

Températures	Valeur de $\frac{p_{H^2O}}{p_{H^2}}$
860°	2
800	1,35
710	1
615	0,54
500	0,33
480	0,315

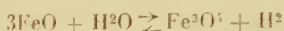
⁽¹⁾ Le protoxyde avait été préparé au laboratoire en faisant passer un mélange à volumes égaux de CO et de CO² sur du sesquioxyde de fer chauffé entre 800 et 1000° pendant trois heures.

⁽²⁾ L'oxyde magnétique avait été préparé par action de la vapeur d'eau sur du fer chauffé vers 800° jusqu'à poids constant.

Nous pouvons conclure que l'oxydation du fer par la vapeur d'eau, aux températures élevées (1), se fait suivant les deux réactions réversibles :



et



*Deuxième série de mesures, obtenues avec l'appareil
à circulation du mélange gazeux*

Pour passer d'un système à un autre, on introduit dans l'appareil un volume connu d'hydrogène, préparé par électrolyse d'une solution de soude. Lorsque la réduction est terminée, le four étant froid, on fait le vide dans l'appareil.

*Mesures des volumes d'hydrogène introduits
dans l'appareil*

C'est par dégagement sous la cloche C (voir fig. n° 2) que se fait cette opération ce qui évite l'emploi de robinet à l'appareil. On calcule le volume V de l'appareil par la formule $V = \frac{aH}{\Delta p}$. On extrait de l'appareil un volume u de gaz que l'on mesure sous la pression atmosphérique H , et à la température ordinaire ; on mesure la variation Δp de pression.

On a trouvé :

$$V = \frac{90 \times 76}{18,01} = 380 \text{ cm}^3.$$

Inversement on peut calculer la valeur de u .

(1) Correction à la note publiée aux *C. R.*, 20 juillet 1914, t. CLIX, p. 237.

Les expériences suivantes sont faites en partant de 1 g. d'oxyde ferrique Fe^2O^3 . Posons $v \rightleftharpoons 46 \text{ cm}^3$.

Les compositions de la phase solide correspondant aux volumes d'hydrogène introduits dans l'appareil sont les suivantes :

0.	Fe^2O^3
v	Fe^3O^4
$3v$	FeO
$9v$	Fe pur

Les tableaux suivants résument mes mesures.

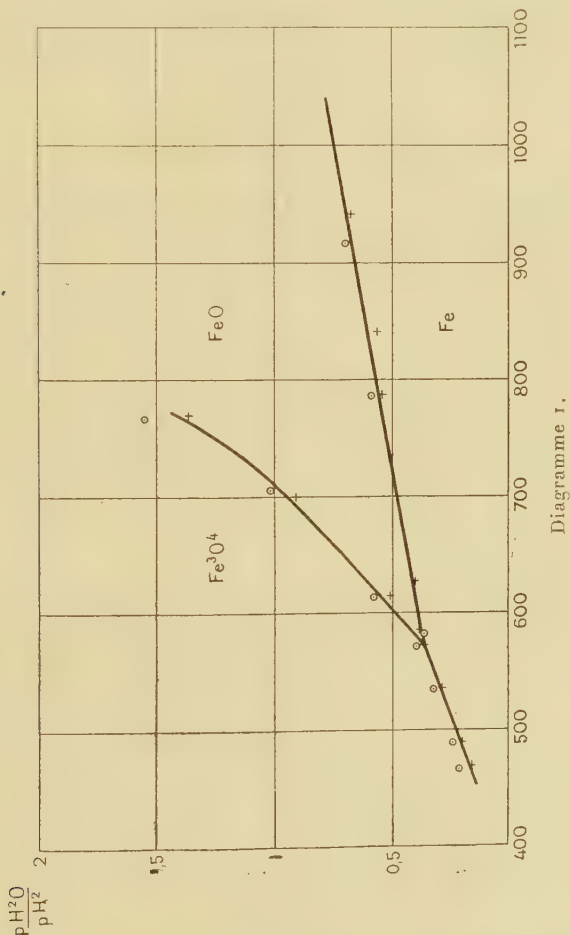
Composition des phases solides comprises entre FeO et Fe^3O^4 <i>Réduction correspondant au volume $2v$ d'hydrogène</i>		
Température des phases solides	Valeur de $K = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{H}_2}}$	
	par oxydation	par réduction
805°	2,5	2,2
77°	»	1,35
768	1,55	»
708	1	»
700	»	0,91
615	0,58	0,52
570	0,38	0,37
490	0,24	0,22
465	0,22	»

Composition des phases solides comprises entre Fe et FeO <i>Réduction correspondant au volume 4v d'hydrogène</i>		
Température des phases solides	Valeur de $K = \frac{p_{H^2O}}{p_{H^2}}$	
	par oxydation	par réduction
940°	»	0,67
915	0,68	»
840	»	»
785	0,57	0,54
585	»	0,38
582	0,37	»
535	0,33	0,30

Composition des phases solides comprises entre Fe et FeO <i>Réduction correspondant au volume 8v d'hydrogène</i>		
Température des phases solides	Valeur de $K = \frac{p_{H^2O}}{p_{H^2}}$	
	par oxydation	par réduction
470°	0,20	0,17
550	0,34	»
625	»	0,41
1.025	0,74	0,71

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Si nous reportons ces valeurs ⁽¹⁾ sur le diagramme n° 1 donnant en abscisses les températures et en ordonnées les



valeurs de K correspondantes, nous obtenons deux courbes :

(¹) Sur le diagramme, les mesures sont reportées par une croix pour les chiffres obtenus par réduction et par un point pour les chiffres obtenus par oxydation.

mais nous voyons qu'elles se confondent aux basses températures.

Le point d'intersection correspond à la température de 570° .

Il résulte du diagramme que l'oxydation du fer aux températures supérieures à 570° , se fait successivement suivant les réactions réversibles :



et :



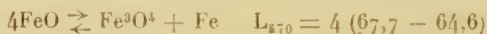
et, au-dessous de 570° , l'oxydation va directement jusqu'à l'oxyde magnétique, conformément à la réaction :



Les points donnés par les tableaux, se placent régulièrement sur les courbes du système 1 et du système 2, et les écarts entre les valeurs obtenues par oxydation et celles obtenues par réduction ne sont jamais considérables.

Le tracé de la courbe du système 2 est plus incertain et les écarts observés deviennent importants aux températures plus hautes que 700° ; c'est pourquoi nous n'avons pas tracé cette courbe au delà de 800° .

Au point triple, nous avons le système invariant composé des trois phases solides correspondant à l'équilibre :



Dans les réactions réversibles avec l'oxyde de carbone, nous retrouverons les 3 phases solides, coexistant en équilibre à la même température, ce qui est une vérification des mesures (voir chapitre III).

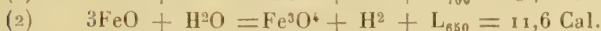
CALCULS DES EFFETS THERMIQUES DE CES DIFFÉRENTES RÉACTIONS

Si les valeurs de K aux températures T_1 et T_2 sont respectivement K_1 et K_2 , on a la formule :

$$L = - n \frac{4,57 (\log K_1 - \log K_2) T_1 T_2}{T_1 - T_2} \text{ cal.}$$

qui nous permettra de calculer la chaleur de réaction pour la température $\frac{T_1 + T_2}{2}$.

On trouve ainsi pour les réactions suivantes :



Comparons avec les chaleurs de réaction à la température ordinaire :



Pour le système (1) voyons, comment varie la chaleur de réaction avec la température : si L_{t_0} et L_t sont les chaleurs de réaction à la température ordinaire et à la température t , C et c les chaleurs spécifiques des produits de la réaction et des corps entrant dans la réaction, on a la relation bien connue :

$$L_t = L_{t_0} + \int_{t_0}^t (c - C) dt$$

donc si l'on connaît les chaleurs d'échauffement il est possible de calculer L_t connaissant L_{t_0} .

Les formules de M. Le Chatelier permettent de calculer les chaleurs d'échauffement des gaz.

De l'équation précédente on tire :

$$\frac{dL}{dt} = c - C$$

pour la réaction (1) on peut écrire :

$$c - C = C_{\text{Fe}} - C_{\text{FeO}} + C_{\text{H}^2\text{O}} - C_{\text{H}^2}.$$

Je prendrai pour $C_{\text{Fe}} - C_{\text{FeO}}$ la valeur 4,8 cal. que je supposerai constante avec la température ; on trouve en effet les

(1) Les chaleurs de formation du protoxyde et de l'oxyde magnétique ont été données par M. LE CHATELIER, *C. R.*, p. 120, 1895.

mesures suivantes de Berthelot (p. 127, *Thermo-chimie*, t. I^{er}) sur les différences des chaleurs spécifiques entre les corps suivants :

$$(\text{Cu}) - (\text{CuO}) = 4,8 \text{ cal.}$$

$$(\text{Mn}) - (\text{MnO}) = 4,6 \text{ »}$$

$$(\text{Ni}) - (\text{NiO}) = 5,4 \text{ »}$$

$$(\text{Pb}) - (\text{PbO}) = 5,4 \text{ »}$$

En remarquant que les termes en T de la chaleur d'échauffement des gaz se détruisent on a :

$$L_{700} = L_{17} - \frac{4,8(T - T_0)}{1000} + (2,9 - 0,6) \frac{T^2 - T_0^2}{1000^2} \text{ Cal.}$$

Ce qui donne, L_{17} étant égal à 6,6

$$L_{700} = 6,6 - 1,36 = 5,24.$$

L'écart de 30 o/o entre les deux chiffres doit être considéré en remarquant que la limite supérieur de l'erreur relative dans le calcul de L_{700} est de 35 o/o.

Nous avons en effet :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\frac{\Delta K_1}{K_1} - \frac{\Delta K_2}{K_2}}{2,3 \log_{10} \frac{K_1}{K_2}} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_2}.$$

Si K est connu à moins de 5 o/o et la lecture des températures faites à moins de 10° (on avait $K_{600} = 0,38$ et $K_{800} = 0,57$) on obtient :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\frac{5 \times 10}{100}}{2,3 \times 0,17} + \frac{2 \times 10}{200} = \frac{35}{100}.$$

Il y a lieu aussi de tenir compte de l'incertitude sur les données thermiques. Le fait essentiel, que nous voulons retenir de ces calculs, est une vérification de notre interprétation sur la nature des phases solides des équilibres et ce point est suffisamment montré par l'ordre de grandeur obtenu.

CHAPITRE II

RÉACTIONS RÉVERSIBLES DE L'HYDROGÈNE SUR QUELQUES OXYDES DES MÉTAUX DE LA FAMILLE DU FER

ÉQUILIBRES DE L'HYDROGÈNE ET DE LA VAPEUR D'EAU AVEC LE COBALT ET LE PROTOXYDE DE COBALT

C'est un fait bien connu que les oxydes de cobalt sont facilement réduits vers 350^0 ⁽¹⁾ par l'hydrogène.

Aux mêmes températures, d'après des expériences de Regnault ⁽²⁾, la vapeur d'eau oxyde le cobalt.

Les phases solides de cet équilibre seront le cobalt et le protoxyde.

Il serait illusoire de chercher à mesurer les équilibres des systèmes admettant la phase solide Co^3O^4 .

A la température du rouge, Co^3O^4 a déjà une tension de dissociation assez grande pour qu'on ne puisse admettre sa pesée, après calcination, comme mode de dosage du cobalt ⁽³⁾.

Préparation de Co^3O^4

Le cobalt et ses composés, tels que les fournit le commerce, ne sont jamais purs. Dans le métal vendu en cubes, on trouve en particulier du fer et du nickel.

Nous sommes partis du chlorure cristallisé et nous avons appliqué la méthode de purification indiqué par M. Copeaux ⁽⁴⁾.

Transformation du chlorure CoCl^2 en chlorure purpureo-cobaltique : $[\text{CoCl}(\text{AzH}^3)^5]\text{Cl}^2$. Ce précipité pourpre est essoré à la trompe, puis on le lave à l'eau chlorhydrique. On calcine le précipité ; on reprend par l'eau le chlorure purifié,

⁽¹⁾ MOISSAN, *Ann. de Ph. et Ch.*, 1881, t. XXI, p. 101.

⁽²⁾ REGNAULT, *Ann. de Ph. et Ch.*, 1836, t. LXII, p. 351.

⁽³⁾ FRÉMY, *Ann. de Ch. Phys.*, 1852, t. XXXV, p. 257.

⁽⁴⁾ COPEAUX, *Ann. de Ch. Phys.*, t. VI, p. 508, *Thèse Paris*, 1905.

que l'on transforme, par précipitation par l'oxalate d'ammonium, en oxalate cobalteux.

L'oxalate cobalteux calciné vers 600° à l'air libre donne l'oxyde Co^3O^4 .

Marche des mesures de l'équilibre



Nous sommes partis de 1 g. de Co^3O^4 .

La réduction à l'état de CoO exige $\frac{22 \text{ lit. } 4}{241}$ d'hydrogène.

L'introduction dans l'appareil de 140 cm³ d'hydrogène donne donc une composition comprise entre Co et CoO.

La réaction très rapide vers 500° , donne au bout de 20 minutes une tension totale : $p_{\text{H}^2\text{O}} + p_{\text{H}^2} = 11 \text{ mm. } 58$ et $p_{\text{H}^2\text{O}} = 10 \text{ mm. } 2$.

On fait le vide pour se débarrasser des gaz occlus et des impuretés de l'hydrogène.

J'ai effectué les mesures résumées dans le tableau suivant :

Tempé- ra- tures	Sens de l'équilibre	$(p_{\text{H}^2\text{O}} + p_{\text{H}^2})$ — $p_{\text{H}^2\text{O}}$	$p_{\text{H}^2\text{O}}$
800°	Oxydation	0,3	10,9
	Réduction en introduisant dans l'appareil 1 cm ³ d'hydrogène.	0,96	11,2
1 000°	Oxydation	0,46	9,65
	Réduction	0,43	9,6
1 050°	Réduction	0,42	9,6

Enfin, en partant de cobalt entièrement réduit, on obtient :

1,0500	Oxydation	0,44	9,53
	Réduction	0,53	9,45

Ces mesures ne peuvent donner qu'un ordre de grandeur, en effet :

$$p_{H^2O} = 10 \pm 0,1 \quad \text{et} \quad p_{H^2} = 0,5 \pm 0,2$$

Ce qui donne 50 o/o comme limite supérieure de l'erreur pour le rapport.

On a donc pour K la valeur 20 comme moyenne, K varie lentement avec la température.

EXPÉRIENCES SUR LE NICKEL

Contrairement aux indications du mémoire de Regnault ⁽¹⁾, mes expériences montrent que le nickel n'est pas oxydable par la vapeur d'eau.

Préparation du nickel réduit

Le point de départ était du chlorure de nickel pur du commerce ; il était exempt de cobalt et ne contenait que des traces de fer.

Pour la recherche de ces deux métaux, je me suis servi d'une réaction indiquée par Treadwell ⁽²⁾.

On traite la solution concentrée par du sulfocyanate d'ammonium et l'on agite avec un mélange de quelques centimètres cubes d'éther et d'alcool amylique. J'ai obtenu une légère teinte rosée indiquant des traces de fer ; la liqueur devient bleue dans le cas du cobalt.

⁽¹⁾ REGNAULT, *Ann. de Phy. et Ch.*, 1836, t. LXII, p. 353.

⁽²⁾ *Analyse qualitative* (traduction française), p. 156, Paris, 1910, (Dunod).

L'hydrate précipité par la soude avait été essoré, soigneusement lavé, puis calciné. J'ai réduit ensuite l'oxyde par de l'hydrogène électrolytique, dans un petit tube en verre chauffé dans un bloc de fonte maintenu entre 300 et 350°. Le métal ainsi obtenu est une poudre grise n'ayant pas l'aspect métallique. On introduit dans l'appareil 2 g. de nickel réduit, on fait le vide; la tension de vapeur d'eau intérieure est d'environ 15 mm. La trompe aspire les gaz qui sont mesurés, puis analysés sur la cuve à mercure.

Durée de l'expérience	Température	Volume dégagé
4 heures	de 17° à 1.100°	2 cm ³ 5
2 heures	1.100°	1 cm ³ 3 qui n'était pas de l'hydrogène.

Le nickel retiré de l'appareil se présente sous l'aspect de gros grains brillants, sans trace d'oxydation.

Dans une autre expérience la nacelle contient environ 2 g. de nickel réduit, elle avait été pesée : $p = 7 \text{ g. } 921$. Après l'avoir maintenue dans l'appareil pendant 7 heures entre 400 et 850°, nous l'avons pesée, l'ayant laissée pendant quelques heures dans un dessiccateur : $p' = 7 \text{ g. } 912$. Le nickel après ces expériences se présentait toujours sous l'aspect métallique.

ÉTUDE DE LA RÉACTION RÉVERSIBLE DE LA VAPEUR D'EAU SUR LE MOLYBDÈNE

M. M. Guichard ⁽¹⁾ a déjà montré l'existence de cet équilibre à 800°, par la méthode de Debray. Il a indiqué qu'à cette température, le molybdène et le bioxyde de molybdène

(1) GUICHARD, *Ann. Ph. et Ch.*, 1901, p. 512, t. XXIII.

étaient en équilibre avec le mélange gazeux ayant sensiblement la composition $2\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

Nous avons repris l'étude de ces équilibres de 700 à 1100°.

Purification de l'anhydride molybdique employé

Cette opération est très facile par sublimation, on chauffe l'oxyde MoO_3 jusqu'à la température du rouge, il fond, puis se sublime, et les vapeurs se condensent sur le couvercle du creuset.

Marche des mesures

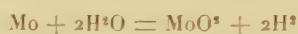
Nous partons de 1 g. de l'oxyde MoO_3 ; pour arriver à MoO^2 cela nécessite un volume d'hydrogène $v = \frac{22 \text{ lit. } 4}{144}$.

Les mesures suivantes correspondent sensiblement à la réduction comprise entre $3v$ et $4v$, ce qui donne un mélange intermédiaire comme composition, entre Mo et MoO^2 .

Les mesures obtenues sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Températures des phases solides.	$K = \frac{p_{\text{H}^2\text{O}}}{p_{\text{H}^2}}$	
	obtenu par réduction	obtenu par oxydation
700°	0,37	0,39
760	0,45	0,47
850	0,56	0,57
940	»	0,71
950	0,72	»
985	0,86	0,87
1.040	0,97	1
1.100	1,12	1,13

Ces valeurs de K permettent de calculer la chaleur de réaction du système :



En se servant de valeurs de K interpolées graphiquement, on a :

$$L_{830} = -4,6,2 \cdot \frac{\log 0,51 - \log 0,66}{100} \cdot 1073,1173 = 2,6,5 \text{ Cal.}$$

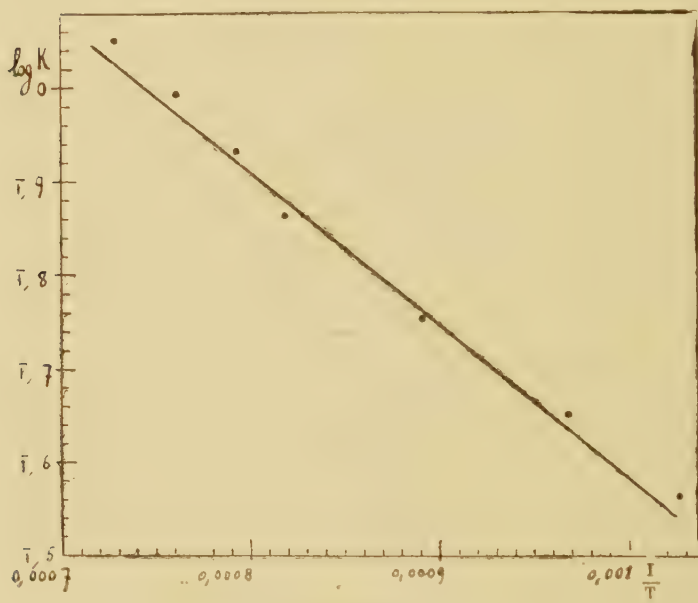


Diagramme 2.

(Sur le diagramme n° 2, nous portons les valeurs de K obtenues en réduction).

RÉACTIONS RÉVERSIBLES DE LA VAPEUR
D'EAU SUR LE TUNGSTÈNE ET LES OXYDES DE TUNGSTÈNE

Regnault ⁽¹⁾, puis Riche ⁽²⁾ ont montré, en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur du tungstène chauffé au rouge, que ce métal était oxydé.

En prolongeant suffisamment la durée de leurs expériences, ils obtenaient de l'anhydride tungstique TuO^3 .

La réduction de l'anhydride tungstique par l'hydrogène donne successivement, vers 250^0 l'oxyde (bleu) Tu^2O^2 , puis vers 600^0 l'oxyde (brun) TuO^2 .

Mais les produits obtenus, en particulier le premier, ne correspondent jamais à une composition rigoureusement constante.

Je me suis proposé de mesurer les différents équilibres possibles admettant comme phases solides le tungstène et les oxydes de tungstène.

Cette étude pouvait apporter quelques précisions sur la nature de ces oxydes encore peu connus.

Purification de l'anhydride tungstique ⁽³⁾

Jesuis parti d'anhydride tungstique ordinaire du commerce, que j'ai transformé en tungstate d'ammonium ; ce tungstate traité par l'acide azotique laisse précipiter de l'anhydride, qui est soigneusement lavé, puis séché et calciné au rouge dans un creuset de platine. J'ai obtenu une poudre jaunecitron n'indiquant que des traces de fer par le sulfocyanate d'ammonium.

Marche des mesures

Un poids connu d'anhydride tungstique (1 g.) est placé dans l'appareil.

(1) REGNAULT, *Ann. Ph. et Ch.* (2), t. LXII, p. 352, 1836.

(2) RICHE, *Ann. Ph. et Ch.*, t. L, 1857, p. 2.

(3) M. GUICHARD, *Traité de manipul. de chimie min.*, p. 231.

La réduction complète exige :

$$\frac{6 \times 22400}{464} = 6 \times 48 \text{ cm}^3 \text{ d'hydrogène.}$$

Posons :

$$1V = 48 \text{ cm}^3 \text{ d'hydrogène.}$$

J'ai introduit successivement des volumes connus d'hydrogène ; après chaque réduction, l'équilibre étant obtenu, nous mesurons les valeurs de $K = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ de la même manière que précédemment.

Le tableau suivant résume nos mesures ⁽¹⁾, les chiffres entre parenthèses indiquent les valeurs mesurées en oxydation.

Si nous portons en abscisses les différentes valeurs $\frac{1}{T}$ et en ordonnées les $\log K$ correspondants, nous obtenons, pour les systèmes suivants, deux droites sensiblement parallèles :



et :



Ces valeurs de K permettent de calculer les chaleurs de réaction.

Toutes les valeurs de K ne sont pas obtenues avec la même précision.

Entre TuO^2 et Tu_2O^5 , les valeurs mesurées sont les suivantes :

$$p_{H_2O} = 12 \pm 0,1$$

et :

$$p_{H_2} = 1 \pm 0,2.$$

(1) Le diagramme n° 3 reproduit les chiffres de ce tableau.

Donc la limite supérieure de l'erreur pour $\frac{p_{H^2O}}{p_{H^2}}$ est 28 o/o,

Volumes de H^2 introduits dans l'appareil	Composition du mélange des deux oxydes	Valeurs de $K = \frac{p_{H^2O}}{p_{H^2}}$ aux températures indiquées						
		700°	750°	800°	900°	925°	1.020°	1.030°
0—	Tu^2O^6							
$\frac{V}{5}$				(10) 8	(14) 12			
$\frac{V}{2}$					10			
$\frac{4V}{5}$				(9,5) 6				
1V	Tu^2O^5	...	...	...	...	...	...	...
$1 + \frac{V}{5}$			1,2	(1,5) 1,3		(1,9) 1,6	(3) 2,8	
$1V + \frac{4V}{5}$				1,32		1,54		
2V	Tu^2O^4	...	...	...	...	...	...	...
3V				(0,7) 0,62				
4V					0,76			
5V				0,61				
		0,52	(0,6) 0,56	(0,67) 0,63	(0,82) 0,78			(1,5) 1
6V	Tu^2	...	...	...	...	...	...	...

ce qui rend douteuse l'interprétation des chiffres trouvés pour ce dernier système.

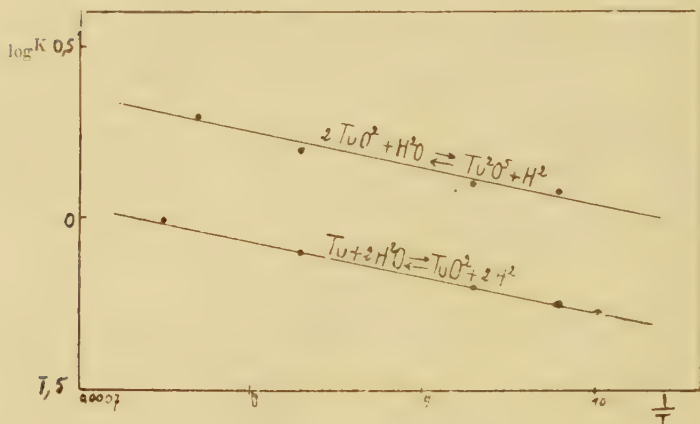


Diagramme 3.

EXPÉRIENCES SUR LE PROTOXYDE DE MANGANÈSE

Du protoxyde de manganèse a été préparé à partir du bioxyde (exempt de fer) par réduction dans l'hydrogène vers 300°.

Les expériences, conduites comme précédemment pour le nickel, ont donné après 6 heures de chauffage à 800° et 1050°, un poids constant (Le produit, de couleur vert clair, ne présentait pas de trace d'oxydation).

EXPÉRIENCES SUR L'OXYDE URANEUX

Je suis parti de l'azotate d'urane purifié par la méthode de Peligot (dissolution dans l'éther), puis calcination de l'azotate purifié, pour obtenir U^3O^8 .

L'oxyde UO^2 a été préparé dans l'appareil.

Je n'ai pas constaté l'oxydation de UO^2 par la vapeur d'eau (le produit retiré de l'appareil était brun clair) ⁽¹⁾.

Remarques : Si nous classons les métaux les plus voisins du fer dans l'ordre des chaleurs de formation de leurs oxydes, tableau ci-dessous :

Tableau des chaleurs de formation de quelques oxydes

Pb	+	O	=	PbO	+	50,2
Ni	+	O	=	NiO	+	57,1
Co	+	O	=	CoO	+	61,1
Fe	+	O	=	FeO	+	64,6
Mo	+	3O	=	MoO ³	+	3 × x
Tu	+	3O	=	TuO ³	+	3 × 65,7
Sn	+	O	=	SnO	+	69
Zn	+	O	=	ZnO	+	85
Mn	+	O	=	MnO	+	90,8
U	+	2O	=	UO ²	+	x

Nous voyons que le cobalt est le seul métal moins oxydable que le fer, intéressant à considérer dans ce travail ; au delà les oxydes sont de moins en moins stables, la réduction se fait pour des proportions d'hydrogène infiniment petites. Vers les métaux plus oxydables, nous pouvons faire les constatations suivantes : l'étain et le zinc étant volatils aux hautes températures nécessaires à la réduction, une autre méthode de mesures, toute différente, serait nécessaire pour ces métaux. Le manganèse et l'uranium donnent des oxydes irréductibles par l'hydrogène.

Donc notre étude ne pouvait s'étendre à d'autres éléments.

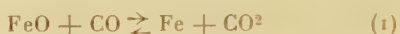
⁽¹⁾ LEBEAU, t. XI, p. 848. *Bulletin S. Ch.* (plusieurs auteurs ont signalé UO^2 comme un corps noir, M. LEBEAU l'avait observé sous la couleur brun clair).

CHAPITRE III

RÉACTIONS RÉVERSIBLES DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LES OXYDES DE FER

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Considérons la réaction réversible suivante :



La composition de la phase gazeuse est déterminée, pour chaque température, si la réaction de dissociation de l'oxyde de carbone n'intervient pas.

L'équilibre $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}^2 + \text{C}$ (2) est bivariant.

Prenons arbitrairement, comme pression totale, la pression atmosphérique, alors pour chaque température, la phase gazeuse aura une composition fixe.

Nous envisageons les trois cas suivants :

1° Pour une température donnée, la concentration C_{CO^2} du système (1) est plus grande que la concentration C_{CO^2} du système (2) ; d'après la loi d'action de masse, CO ne pourra se dissocier ;

2° La phase gazeuse a la même composition pour (1) et (2), à la pression choisie, les 3 phases solides, fer, oxyde de fer, carbone, peuvent coexister en équilibre pour une seule température et une seule composition du mélange gazeux (1) ;

3° Pour une température donnée, la concentration C_{CO^2} du système (1) est inférieure à la concentration C_{CO^2} du système (2) ; la mesure de l'équilibre (1) est possible si la vitesse de la

(1) Equilibres étudiés par SCHENCK (voir diagramme n° 5, ce sont les points d'intersection des courbes de dissociation de l'oxyde de carbone avec les courbes d'équilibres), *Berichte*, 1905, p. 194.

réaction (2) est plus lente que la vitesse d'établissement de l'équilibre (1).

C'est un cas d'équilibre chimique complexe ⁽¹⁾, où l'on voit la superposition de deux phénomènes simples d'équilibre.

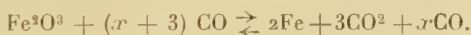
HISTORIQUE. — *Expériences de Lowthian Bell* ⁽²⁾

Lowthian Bell, savant métallurgiste anglais, se proposa une étude scientifique de la marche du haut fourneau.

Dans ses expériences, il observa un commencement de réduction de certains minerais par l'oxyde de carbone dès 200°.

En élevant la température, il se formait toute une succession de produits oxydés intermédiaires entre le fer et le sesquioxyde de fer Fe^2O^3 .

Il constata la réversibilité de ces réactions, et il donna, pour montrer la nécessité d'un excès d'oxyde de carbone, dans la réaction arrivant jusqu'au fer, l'équation symbolique.



Mais, c'est surtout en observant le dépôt de carbone pulvérulent dans les parties les moins chaudes du haut fourneau, qu'il fit une découverte importante. Il vérifia cette observation par des expériences de laboratoire. du reste, sans jamais penser à une dissociation réversible de l'oxyde de carbone.

La loi du déplacement de l'équilibre avec la température nous indique que la dissociation augmente vers les basses températures; mais l'on ne peut observer la précipitation du carbone que si l'on est en présence d'un catalyseur.

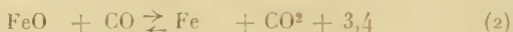
⁽¹⁾ M. LE CHATELIER, *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*, p. 27.

⁽²⁾ SIR LOWTHIAN BELL, *Principes de la fabrication du fer*. Baudry, p. 207, 1888.

Les expériences de Lowthian Bell montrent l'action de présence du fer, du nickel, du cobalt ou des oxydes de ces métaux. M. Boudouard ⁽¹⁾ a effectué des expériences quantitatives sur la dissociation de l'oxyde de carbone, nous nous servirons de ses résultats pour tracer la courbe *c* du diagramme n° 5.

Mesures de Baur et Glassner ⁽²⁾

Ces auteurs ont étudié les deux réactions réversibles :



Le mélange des phases solides était placé dans un tube fermé, en porcelaine.

Le tube était rempli soit de CO, soit de CO² et maintenu à température constante.

Après un temps variant entre dix heures et quarante heures, ils effectuaient l'analyse des gaz.

Leurs mesures sont résumées dans un diagramme que nous donnons diag. n° 4.

Tout d'abord nous pouvons remarquer que, d'après la loi du déplacement de l'équilibre avec la température, la proportion de CO² doit croître avec la température dans les équilibres (1) et décroître dans les équilibres (2) ; c'est l'inverse que nous constatons sur le diagramme de Baur et Glassner.

Nous voyons que la réaction (1) présente un maximum très accentué vers 500°, et la réaction (2) un minimum vers 700°.

Ces courbes correspondent à des variations considérables de la chaleur de réaction. En effet, on a pour la courbe (1) par exemple :

$$L_{835} = 8,7 \text{ Cal.} \quad \text{et} \quad L_{585} = -3,1 \text{ Cal.}$$

(1) M. BOUDOUARD, *Thèse de doctorat*, Paris 1901.

(2) *Z. f. Ph. Ch.*, t. XLIII, 1903, p. 354.

ce qui fait pour le coefficient de variation de la chaleur de réaction avec la température : $\frac{L_1 - L_2}{t_1 - t_2}$, environ 47 petites calories.

Or dans un intervalle de 200 à 300°, on peut supposer la chaleur de réaction constante (voir diagrammes nos 2

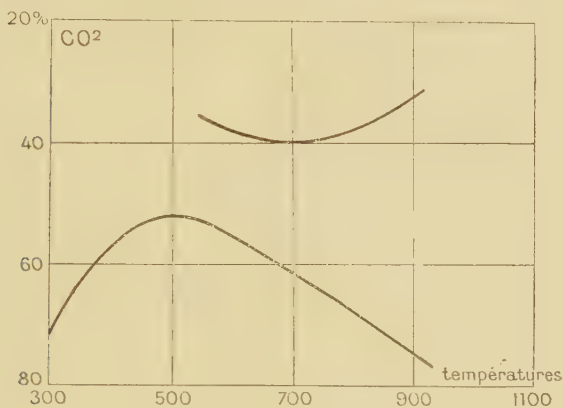


Diagramme 4.

et 3, où nous avons en abscisses les inverses des températures absolues, et en ordonnées, les $\log K$ correspondants).

Ces résultats sont donc en contradiction avec ce que nous savons sur les chaleurs spécifiques et leur variation avec la température et avec la loi du déplacement de l'équilibre.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL EMPLOYÉ

Un tube en porcelaine vernissée est placé dans un four électrique à résistance. Dans la zone de température uniforme de ce four, on met la nacelle contenant les phases solides.

La température est mesurée au moyen d'un couple platine,

platine rhodiée, dont la soudure chaude est au contact du tube en porcelaine mais extérieurement à celui-ci ⁽¹⁾.

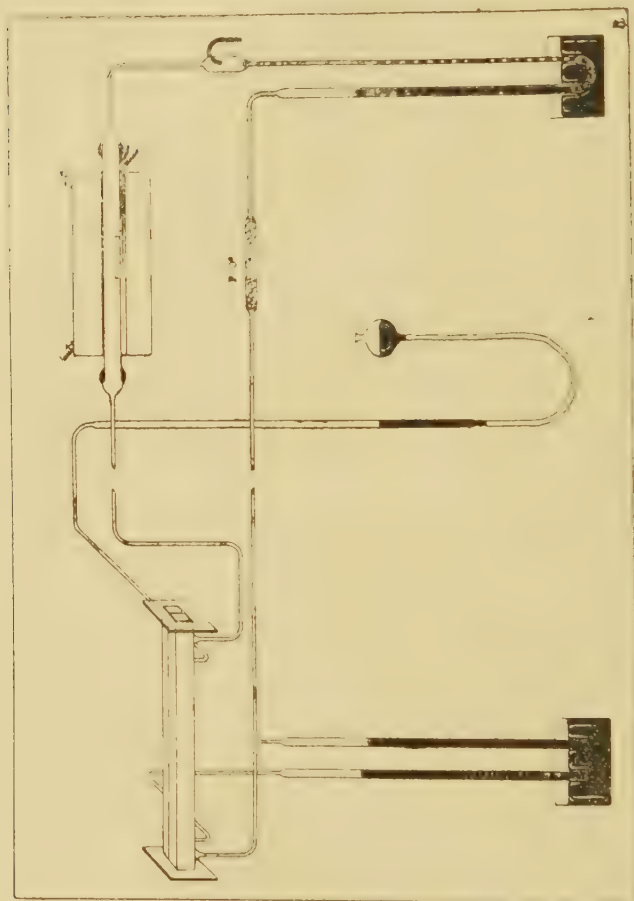


Fig. 3.

Comme on peut le voir sur la figure n° 3, les gaz parcourent un circuit comprenant : une chute de mercure assurant

(¹) Les fils du couple se cassent après un chauffage de quelques jours dans l'oxyde de carbone, nous devons donc placer le couple

la circulation, le tube du réfractomètre interférentiel et un tube contenant de l'anhydride phosphorique. Un manomètre est branché sur le circuit.

Les différentes parties de l'appareil sont soudées verre sur verre, ou verre et tube de plomb par la cire Golaz.

Nous voyons sur la figure comment sont disposés les deux tubes du réfractomètre.

J'ai représenté le dispositif permettant de faire varier progressivement la pression dans le tube témoin.

Les parties accessoires de la trompe sont les mêmes que dans les appareils précédents.

L'appareil ne renferme aucun robinet et les gaz introduits, le sont par dégagement sous la cloche ; la marche se conçoit donc facilement : le courant gazeux circulera lentement, il réagira sur les phases solides au passage, et, sera analysé dans le réfractomètre.

ANALYSE DU MÉLANGE CO, CO^2 ⁽¹⁾ PAR LA MÉTHODE INTERFÉRENTIELLE

Un faisceau de lumière parallèle émanant d'un collimateur *c* (voir fig. 4), passe dans deux tubes T et T' et au-dessus de ce système de tubes.

à l'extérieur du tube. Pour être certain de la mesure de la température, on a vérifié, chaque fois que le tube avait été dérangé dans le four, que le couple indiquait bien la température de la nacelle ; pour cela, on se servait d'un autre couple placé dans le tube pendant le temps de la vérification ; la différence de température indiquée par les deux couples était toujours inférieure à 5° quand la température de régime du four était atteinte depuis 15 minutes.

(1) Probablement qu'il eût été possible d'analyser le mélange gazeux par la mesure des densités, en faisant passer les gaz dans une cloche au moyen du dispositif de circulation, et dans cette cloche, on pouvait imaginer un système, composé d'un petit ballon équilibré autour d'un axe par un poids : le ballon subissant une poussée proportionnelle à la densité, les déplacements autour de l'axe étant amplifiés par un miroir.

Ces tubes contiennent l'un le mélange de gaz à analyser, l'autre le gaz étalon (en l'espèce de l'air sec).

La lumière vient tomber sur deux fentes S et S' ; les pinceaux lumineux issus de ces deux fentes interfèrent dans le plan focal de la lunette L , et on les observe à l'aide de l'oculaire O .

Il en résulte deux systèmes de franges dont l'un est fixe.

Si n_0 et n sont les indices des gaz dans les tubes, pris sous la même pression et la même température, les franges cen-

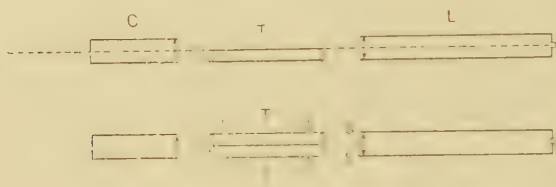


Fig. 4.

trales des deux systèmes sont décalées de K franges : si l est la longueur commune des tubes, on a :

$$K\lambda = (n_0 - n)l.$$

On ramène les franges en coïncidence en faisant varier la pression dans le tube témoin.

Soit p_0 la pression initiale dans l'appareil, p la pression dans le tube témoin après la coïncidence des franges.

Soient, n et n_A , les indices du mélange à analyser et de l'air, pris sous les conditions normales de température et de pression, on aura :

$$n - 1 = \frac{p}{p_0} (n_A - 1).$$

La mesure des pressions sert donc pour la mesure de la réfraction par l'intermédiaire d'une observation de coïncidence des deux systèmes de franges.

Appréciation de la coïncidence des franges

Il est à remarquer que dans ces mesures, il ne s'agit pas de ramener la frange centrale à une position fixe, mais de faire coïncider les deux systèmes, ce qui est plus facile. Les erreurs accidentelles de pointé sont éliminées en faisant la mesure dans les deux sens par accroissement et diminution de pression. On garde la dernière valeur trouvée, à moins d'un gros écart, auquel cas on recommence la mesure.

Cette appréciation de la coïncidence dépend de la largeur et de la netteté des franges, ce qui est déterminé en particulier par la distance focale de la lunette (80 cm.), la distance des fentes S et S' (0 cm. 4). Dans ces conditions il était possible d'apprécier un décalage de 1/10 de frange.

Précision de l'analyse du mélange CO, CO²

On sait que la réfraction $n - 1$, d'un mélange de gaz, est égale à la somme des réfractions de chacun des gaz, à la pression qu'il aurait, s'il occupait seul le volume total (1).

Soit un mélange contenant x o/o de CO² en volumes; soient n_1 , n_2 et n , les indices respectifs de CO², CO et du mélange; on peut écrire :

$$100(n-1) = (n_1-1)x + (n_2-1)(100-x)$$

d'où :

$$x = \frac{100}{n_1 - n_2} (n - 1) - \frac{100(n_2 - 1)}{n_1 - n_2}$$

Pour apprécier une variation de composition de $\frac{0,5}{100}$, il faudra pouvoir mesurer une variation d'indice Δn , telle que :

$$\frac{0,5}{100} = \frac{\Delta n}{n_1 - n_2}$$

d'où :

$$\Delta n = \frac{116 \cdot 10^{-6}}{200} = 5,8 \cdot 10^{-7}$$

(1) MASCART, *Ann. de l'Ecole Normale*, 1878.

donc, il faut apprécier une variation de l'indice de l'ordre de 10^{-7} .

Nous avons pris pour l , longueur du tube, $l = 40$ cm.

Si l'on observe le déplacement de $1/10$ de frange, on peut écrire :

$$\frac{1}{10} \lambda = \Delta n \cdot 40.$$

J'opérais en lumière blanche, donc sensiblement on peut prendre pour valeur de λ .

$$\lambda = 0 \text{ cm. } 00006$$

d'où :

$$\Delta n = 1,5 \cdot 10^{-7}.$$

Remarques. — Nous voyons avec quelle précision il est nécessaire de faire varier la pression dans le tube témoin, pour ne pas rendre illusoire la coïncidence à $1/10$ de frange près. Soit $p - p'$, la différence de pression qui correspond au déplacement de $1/10$ de frange ; soit $n - n'$, la variation d'indice correspondante.

On peut écrire :

$$\frac{1}{10} \lambda = (n - n') l$$

et,

$$\frac{n - 1}{p} = \frac{n' - 1}{p'} = \frac{n - n'}{p - p'}$$

d'où l'on a :

$$p - p' = \frac{\lambda}{10 l} \cdot \frac{p}{n - 1}$$

ce qui fait :

$$\frac{0,00006}{400} \cdot \frac{76}{0,000292} = 0 \text{ cm. } 05.$$

Notre dispositif permettait de faire varier la pression par bonds inférieurs à 0 cm. 03.

(Nos expériences étaient faites sous pression réduite, parce qu'il était plus facile de régler une circulation lente des gaz, p et p_0 étaient de l'ordre de 25 cm.).

On mesurait p et p_0 à moins de $1/10$ de mm.

PRÉPARATIONS DE L'OXYDE DE CARBONE ET DE L'ANHYDRIDE
CARBONIQUE. TARAGE DE L'APPAREIL

Dans un petit ballon chauffé au bain-marie, contenant de l'acide sulfurique concentré, on versait goutte à goutte de l'acide formique, au moyen d'un entonnoir à robinet.

Le gaz formé passait dans un tube contenant de la potasse en morceaux, puis dans un laveur à acide sulfurique et enfin dans un tube contenant de l'anhydride phosphorique ; l'appareil était en verre soudé.

On faisait pénétrer l'oxyde de carbone dans le dispositif de mesures, par dégagement sous la cloche du système de circulation ; le vide initial, dans l'appareil de mesures, était supérieur au $1/10$ de mm. On avait soin de constater, avant la mesure, que le gaz était absorbable par le chlorure cuivreux chlorhydrique ; pour cela on en recueillait, au bas de la chute de mercure, une centaine de centimètres cubes.

Le gaz préparé par ce procédé donnait un résidu toujours inférieur à 0 cm^3 3 pour 100 cm^3 .

En prenant la valeur médiane de cinq mesures, qui ont donné pour $\frac{p}{p_0}$ les valeurs suivantes : 1,132, 1,135, 1,135, 1,135, 1,136 on obtient 1,135 pour 100 o/o d'oxyde de carbone.

La préparation de l'anhydride carbonique a été faite à partir du bicarbonate de soude : on chauffait ce produit dans un tube en verre, en communication avec une boule pour condenser la vapeur d'eau, puis un laveur à acide sulfurique, et enfin un tube contenant de l'anhydride phosphorique.

Avant chaque mesure, on a vérifié que le gaz était absorbable par la potasse.

Le résidu pour 100 cm^3 était d'environ 0 cm^3 2.

Les mesures du rapport pour 100 o/o de CO^2 ont donné : 1,524, 1,525, 1,525, 1,526, 1,527 on garde 1,525 (1).

(1) Ces mesures et les suivantes sont effectuées avec $p_0 = 25\text{ cm}$.

MARCHE GÉNÉRALE DES MESURES

On mesure x , la composition en CO^2 dans le mélange gazeux en équilibre avec les phases solides.

Comme dans mon étude précédente, j'indiquerai les chiffres obtenus en réduction et en oxydation (croix et points sur les diagrammes).

Ces mesures sont faites pour différentes compositions des phases solides.

La composition du mélange des phases solides est donnée par le volume de gaz CO transformé en gaz CO^2 .

Les mesures sont résumées dans les tableaux suivants :

Composition des phases solides comprises entre FeO et FeCO <i>Réduction correspondant à 1,5V</i>		
Température des phases solides	x o/o de CO^2	
	Oxydation	Réduction
450°	43	38 (a)
475	"	39 (b)
610	"	49,5
660	56	"
<i>Correspondant à la réduction 2V</i>		
710	"	59
720	60	"
835	"	70,8
950	88	"
1.000	"	89,2

On mesure les volumes de gaz introduit dans l'appareil, connaissant son volume et les pressions, avant et après l'introduction des volumes gazeux.

Les mesures sont faites sur deux grammes d'oxyde ferrique Fe^2O^3 .

Posons $V = 92 \text{ cm}^3$ de CO , on aura les compositions suivantes des phases solides :

O	Fe^2O^3
V	Fe^3O^4
3V.	FeO
9V.	Fe

Composition des phases solides comprises entre Fe et FeO		
<i>Réduction correspondant à 5V</i>		
Température des phases solides	<i>x o/o de CO^2</i>	
	Oxydation	Réduction
565°	49,5	44,5
580	»	45,5
670	44	42,5
77°	40	39
860	35,6	»
1.000	»	28
<i>Réduction correspondant à 7V</i>		
1.090	»	22,5
1.060	26,2	»
960	31	»
500	48,2	45 (c)
450	»	49 (d)

Dans une autre série de mesures, nous faisons les opérations en sens inverse.

Après avoir réduit complètement l'oxyde de fer, nous l'oxydons pour retrouver les équilibres successifs.

<i>Correspondant à une oxydation 1 V CO²</i>		
Température des phases solides	Oxydation	Réduction
805°	»	39,5
850	37,2	»

Ces points viennent se placer sur la courbe déjà obtenue (voir diagramme n° 5).

<i>Correspondant à une oxydation 8 V CO²</i>		
Température des phases solides	Oxydation	Réduction
890°	80,5	»
900	»	82
1.050	94	90

Enfin, si de l'équilibre précédent à 900° on laisse baisser lentement la température du four, c'est-à-dire qu'en 6 heures elle descende de 900 à 550°, on constate alors que les valeurs mesurées suivent sensiblement la courbe FeO , Fe^3O_4 , même après avoir dépassé la courbe de dissociation de l'oxyde de carbone, et j'ai obtenu finalement $x = 48$ o/o, c'est-à-dire un point très voisin du point marqué c.

Remarques sur les vitesses de réaction : toutes ces mesu-

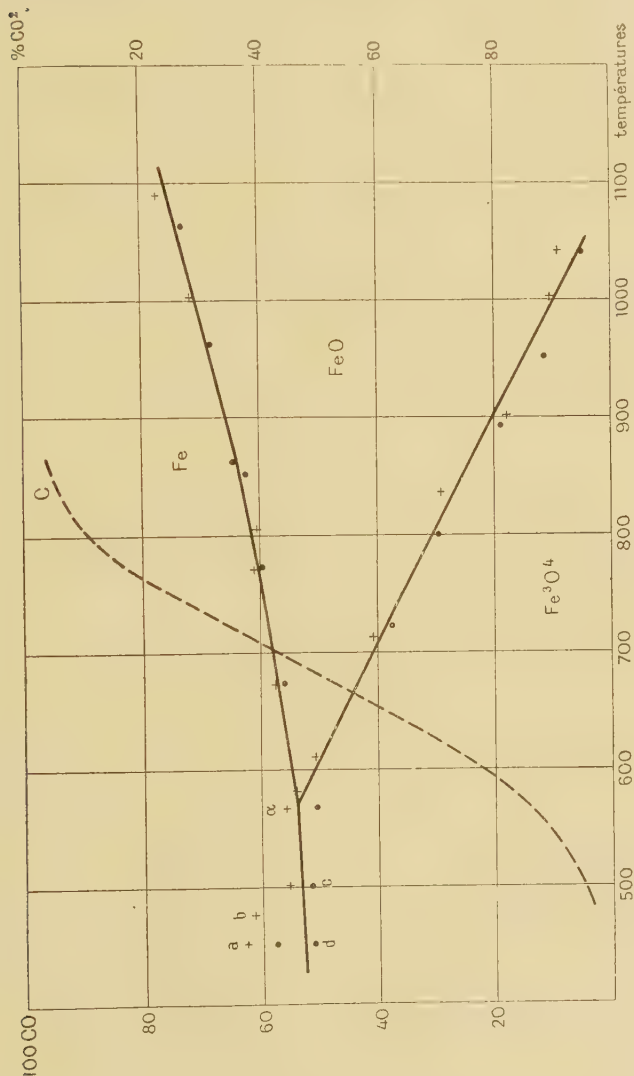


Diagramme 5.

res sont obtenues en 6 heures, au-dessous de 550° et en 4 heures, au-dessus ; les courbes d'établissement de l'équi-

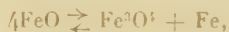
libre donnent pour x des valeurs pratiquement constantes au bout de ces temps ; il est à remarquer que les gaz parcourent un cycle en 3 heures.

Les courbes d'établissement de l'équilibre en fonction du temps ne permettent pas de constater si l'équilibre s'obtient plus vite par réduction ou par oxydation.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

J'ai construit un diagramme n° 5 qui est tout à fait semblable à celui résumant mon étude des équilibres de l'hydrogène avec les oxydes de fer.

En particulier, le point triple correspondant au système invariant :



se retrouve sensiblement à 570° , ce qui est déjà une vérification de mes mesures.

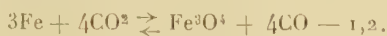
La branche de courbe représentant les équilibres du système Fe, FeO, se trace facilement ; les points jusqu'aux températures ne dépassant pas 1000° se placent régulièrement.

La courbe du système FeO, Fe_3O_4 est moins bonne que la précédente ; dès 800° , l'incertitude sur le tracé peut atteindre 3 o/o sur la valeur de x .

Aux températures inférieures à 570° , nous avons obtenu deux groupes de points qui prolongent les deux courbes précédentes en les faisant se croiser. Nous sommes dans la zone où l'oxyde de carbone se dissocie, et j'avais tout d'abord cru que les mesures, ayant donné les groupes de points marqués *c* et *d*, avaient été faussées par la dissociation de l'oxyde de carbone, accélérée par la présence de fer métallique, qui serait un meilleur catalyseur que les oxydes, seuls présents dans le cas des mesures ayant donné les points *a* et *b*.

La courbe que l'on trace en se servant des points mar-

qués α , c et d , est presque parallèle à l'axe des températures ; donc elle correspond à des chaleurs de réaction très petites ; on sait qu'à la température ordinaire la chaleur dégagée par la réaction suivante est :

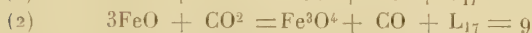


Nous avons donc adopté le tracé parallèle à la ligne des abscisses ⁽¹⁾.

Calculs des chaleurs de réaction

Les chaleurs de réaction à la température ordinaire nous sont données à partir des mêmes mesures thermo-chimiques que dans l'étude précédente.

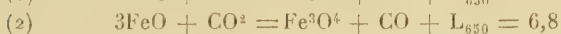
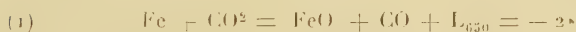
On a :



Calculons pour (1) et (2) les effets thermiques, pour la température de 650°, à l'aide de la formule :

$$L = \frac{-4,57 (\log K_1 - \log K_2) T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

on obtient pour :



Ces calculs indiqueraient donc une variation d'environ 30 o/o de la chaleur de réaction pour une différence de température de 600°. Il ya lieu de tenir compte pour interpréter ces résultats de l'erreur commise sur L et de l'incertitude sur les données thermiques.

(1) Corrections à la note aux *C. R.* tome CLXXII, page 152, 1921.
(Communication du 17 janvier 1921).

CHAPITRE IV

CALCUL DES CONSTANTES DE L'ÉQUILIBRE DU GAZ A L'EAU A PARTIR DES MESURES PRÉCÉDENTES

Soient les deux réactions réversibles ayant les mêmes phases solides Fe et FeO :

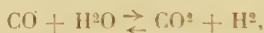


et :



A la même température, les deux mélanges gazeux en équilibre avec les mêmes phases solides sont en équilibre entre eux ⁽¹⁾.

Si K_1 est la constante d'équilibre du système (1), K_2 celle du système (2) et K la constante d'équilibre du gaz à l'eau ⁽²⁾, on a :



$$K = \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}$$

donc on peut écrire :

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

pour chaque température.

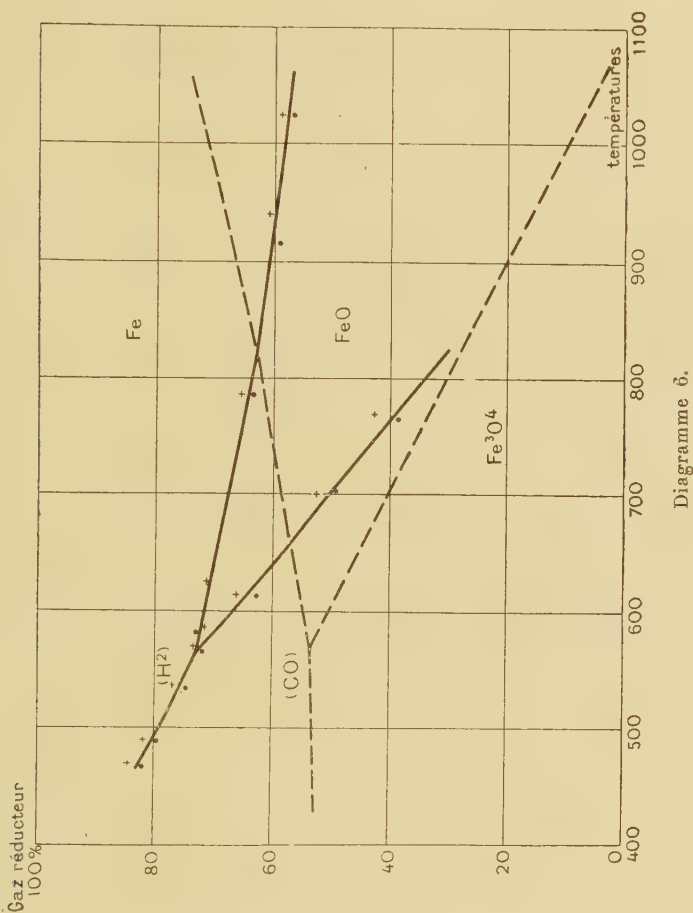
Sur le diagramme nous portons les résultats de nos mesures sur les deux réducteurs gazeux.

Les points triples seront sur la même parallèle à l'axe des compositions. Les courbes homologues doivent se couper au point $K = 1$.

⁽¹⁾ M. LE CHATELIER, Loi des systèmes équivalents, p. 27 ; Etude théorique et expérimentale sur les équilibres chimiques, *Ann. des Mines*, mars 1888.

⁽²⁾ M. LE CHATELIER, Voir Introduction à l'Etude la Métallurgie, p. 87 (Dunod, 1912).

Au-dessous de la température correspondant à ces points d'intersection, nous voyons que l'hydrogène est le moins bon



réducteur ; au-dessus de cette température, c'est au contraire l'hydrogène le meilleur réducteur ⁽¹⁾.

(¹) C'est la théorie d'une préparation industrielle de l'hydrogène, par jeux alternés sur l'oxyde de fer, d'un mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique, puis de vapeur d'eau.

D'après les chiffres calculés par Haber la valeur $K = 1$ est obtenue pour $t = 810^{\circ}$.

Nous voyons sur le diagramme que les courbes admettant comme phases solides Fe, FeO, se coupent à 825° ; pour les courbes FeO, Fe_3O_4 , étant donnée l'incertitude sur le tracé, le point d'intersection est compris entre 800 et 900° .

Les valeurs des systèmes FeFeO permettent de calculer K.

Température	$K_1 = \frac{p_{\text{H}_2^2}}{p_{\text{H}}^2}$	$K_2 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$	$K = \frac{K_1}{K_2}$	K calculé par Haber (1)
686°	1,37	0,47	0,33	0,57
786	0,63	0,55	0,87	0,86
886	0,51	0,65	1,27	1,19
986	0,40	0,72	1,80	1,90

(1) HABER a calculé ces chiffres en se servant de la formule d'équilibre intégrée, en tenant compte de la variation de la chaleur de réaction, à partir de données expérimentales de HALL à hautes températures. *Thermodynamik, technischer Gasreaktionen*, p. 123.

CHAPITRE V

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OXYDES DE FER

INSTABILITÉ DU PROTOXYDE DE FER AUX BASSES TEMPÉRATURES

L'existence du point triple sur les diagrammes correspond, comme nous l'avons déjà dit, à l'équilibre :



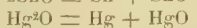
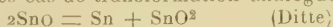
Mes expériences ont montré qu'aux températures inférieures à 570^0 , en présence du mélange gazeux, l'oxyde ferreux se transformait en un mélange de fer et d'oxyde magnétique ; aux températures supérieures la réaction inverse reformait du protoxyde de fer.

Cela donnait à penser qu'il était possible d'observer cette transformation du protoxyde après un recuit dans le vide, vers la température de 450^0 par exemple ⁽¹⁾.

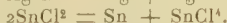
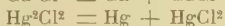
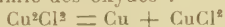
Il fallait choisir une méthode suffisamment sensible pour déceler l'apparition de petites quantités de fer libre, j'ai envisagé l'emploi : de l'examen métallographique, des réactifs chimiques du fer libre et des mesures magnétiques.

Emploi de la méthode métallographique. — La métallographie a souvent permis de résoudre des problèmes de

(1) On connaît des cas de transformation analogue, par exemple :



ou, en dehors de la chimie des oxydes :



Il faut remarquer que les conditions de réversibilité de ces réactions n'ont été que très peu étudiées.

chimie qu'il eut été impossible d'aborder par les méthodes de l'analyse ordinaire. En particulier, l'examen métallographique permet facilement de se rendre compte de l'homogénéité d'une substance.

Pour employer cette méthode il fallait obtenir un oxyde



Fig. 5; n° 1.

ferreux fondu. Nous nous sommes servi d'un produit préparé dans une opération *industrielle*, en fondant dans la flamme du chalumeau oxyhydrique une barre d'acier. On obtient une masse présentant des parties très homogènes de protoxyde de fer. J'ai poli un échantillon de cette substance et je l'ai examiné au microscope de métallographie.

La surface observée, après une attaque avec de l'acide étendu ou sans attaque, avait un aspect nettement uniforme. Sur la photographie ci-dessus n° 1, on voit l'une de ces sur-

faces polies; on remarque quelques soufflures et quelques traces d'oxyde magnétique.

Il était nécessaire de faire un essai quantitatif pour voir sous quel degré d'oxydation se trouvait le fer de l'échantillon choisi.

On peut tout d'abord indiquer que la substance finement pulvérisée au mortier d'agate, ne donne pas un dépôt de

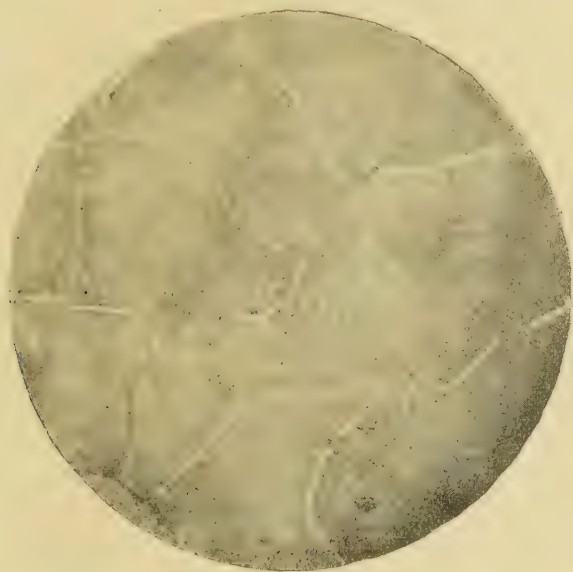


Fig. 5, n° 2.

cuivre (rouge) quand on l'humecte avec une solution concentrée de sulfate de cuivre.

J'ai titré le fer à l'état ferreux de la manière suivante : la substance finement pulvérisée est introduite dans deux fioles, fermées par des bouchons munis de soupape, on la dissout dans de l'acide sulfurique étendu de moitié; l'atmosphère des fioles est formée de gaz carbonique préparé par introduction de petites quantités de bicarbonate de soude.

Le titrage avec une solution normale de permanganate donne 12 cm³6 ; dans une deuxième série d'analyses donnant le fer total après réduction par du zinc exempt de fer, on obtient 12 cm³9 (pour un même poids d'oxyde ferreux).

Ces chiffres suffisent pour montrer que le degré d'oxydation correspond bien au protoxyde.

Nous avons recuit cet oxyde dans un tube scellé, pendant sept jours à 500°. Le produit examiné au microscope indiquait nettement la transformation. Sur la photographie n° 2, on voit le réseau de lignes brillantes formées par des lamelles de fer. Après attaque par le sulfate de cuivre, ces lignes brillantes sont remplacées par des lignes sombres, par suite de la corrosion des lamelles de fer. L'oxyde transformé après recuit est attirable par l'aimant.

Expériences sur le protoxyde de fer préparé par la méthode de Debray.

L'oxyde ferreux préparé par la méthode de Debray, c'est-à-dire en faisant passer sur du sesquioxyde de fer chauffé au rouge un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, donne une poudre noire qui paraît amorphe.

Notre diagramme permet de préciser la température de préparation, j'ai choisi 900°, température assez haute pour être placée au milieu de la zone où se forme FeO.

Cette température est facile à obtenir dans un four à tube chauffé au gaz. J'ai observé que, dans tous les cas de refroidissement rapide du tube contenant l'oxyde, j'obtenais un protoxyde non magnétique. C'est l'oxyde qui m'a servi dans les essais suivants :

Expérience n° 1. — Dans un tube scellé, en verre d'Iéna, je chauffai 1 g. de protoxyde. Après deux jours de chauffe dans une étuve à soufre (440°), l'oxyde retiré était magnéti-

que. Humecté par SO^4Cu , j'obtins un dépôt de cuivre rouge.

Le produit transformé, placé dans un tube scellé et chauffé pendant 4 heures à 600^0 , perdit ses propriétés magnétiques et ne donna pas de dépôt de cuivre.

Expérience n° 2. — Dans un tube scellé, en verre d'Iéna, on place 1 g. environ de protoxyde ;

(a) Après 4 jours de chauffe à 440^0 : rapport du fer libre au fer total $1/9$.

(b) Après 2 heures à 600^0 sur le produit précédent : il n'est plus magnétique.

(c) Après 24 heures à 440^0 le produit est redevenu magnétique et il donne un dépôt de cuivre avec SO^4Cu .

Expérience n° 3. — Dans un tube scellé, 1 g. environ d'oxyde ferreux fondu, maintenu 8 jours à 440^0 : magnétique, rapport du fer libre au fer total $1/7$.

Dosage du fer libre en présence d'oxyde magnétique

J'ai considéré, pour l'analyse qualitative du fer libre, le fait qu'une solution de sulfate de cuivre (neutre) transforme le fer métallique en sulfate ferreux et qu'il se forme un dépôt rouge de cuivre métallique.

Pour avoir un dosage du fer libre, il suffit de prendre la précaution d'effectuer la réaction dans une fiole fermée, parcourue par un courant de gaz carbonique. On titre par le permanganate le sulfate ferreux formé.

Mesures magnétiques

Depuis le travail de Moissan ⁽¹⁾, on considère généralement qu'il existe deux variétés allotropiques du protoxyde

(1) Thèse Paris, 1880.

de fer : l'une préparée à basse température au-dessous de 600°, qui est magnétique, et une autre, obtenue aux hautes températures, qui ne présente plus aucune propriété magnétique.

Mes expériences précédentes montre que le protoxyde magnétique contient du fer libre.

Les corps qui se forment dans la réaction de décomposition de l'oxyde ferreux :



le fer α et l'oxyde salin ⁽¹⁾ Fe_3O_4 sont magnétiques.

Les méthodes de mesures magnétiques peuvent être d'une grande sensibilité, il était logique d'en essayer l'application à la détermination du point de transformation du protoxyde de fer.

Je me suis servi de la balance magnétique Curie-Chéneveau. Cet appareil est destiné à mesurer les coefficients d'aimantation spécifiques des corps faiblement magnétiques et diamagnétiques.

On mesure à l'aide d'une balance de torsion la force qui s'exerce sur un corps lorsqu'il est placé dans un champ magnétique non uniforme créé par un aimant permanent.

La force est maximum pour une certaine position du corps par rapport à l'aimant; l'aimant est mobile; celui-ci étant éloigné du corps, on l'en approche, il se produit une attraction, le déplacement du spot passe par un maximum; on note cette déviation maximum.

Je plaçai 0 g. 1 d'oxyde ferreux dans un petit tube scellé, en verre d'Iéna et vide d'air. Le tube était suspendu au crochet de l'équipage mobile de la balance.

La déviation initiale était sensiblement nulle.

(1) L'oxyde Fe_3O_4 perd ses propriétés magnétiques à 580° point de Curie. Voir WEISS (*Journal de Physique*, p. 796, 1903).

Marche des expériences

Le tube scellé était placé pendant des durées constantes dans une enceinte à température connue, c'était un tube de cuivre épais chauffé électriquement.

Le tube scellé était sorti rapidement du four, il se refroidissait en quelques minutes et l'on effectuait la mesure magnétique à la température ordinaire.

Ces mesures sont résumées dans les tableaux ci-dessous.

Durée du recuit 15'		Durée du recuit 20'	
Température du recuit	Déviation du spot	Température du recuit	Déviation du spot
600°	2	550°	2,5
580	2,2	550	2,5
570	2	540	4,5
560	2,1	540	5,5
550	2	540	7,5
540	4	570	8,5
540	8	580	9,5
540	13	580	8,5
540	16	580	7
540	20	580	7,5
550	23	570	6,5
560	25	560	6,5
580	23	550	7
		550	9

Le point de transformation se trouve donc compris entre 550 et 580° (Les pointillés indiquent les températures où commencent les transformations).

*Remarques sur les préparations du protoxyde de fer
et de l'oxyde magnétique*

On trouve dans les encyclopédies de chimie un grand nombre de méthodes de préparation de ces corps.

Souvent ces méthodes sont contradictoires et surtout les conditions exactes d'expérience ne sont pas déterminées, en particulier les températures ne sont pas indiquées.

Mes diagrammes permettent un examen critique de ces travaux et aussi de compléter les indications des auteurs.

Si nous prenons la méthode de Debray pour préparer le protoxyde de fer, dans le cas de la préparation par un mélange à volumes égaux de CO et CO² (mélange particulièrement facile à obtenir), nous précisons que l'on peut réduire le sesquioxyde de fer à partir de 600° pour arriver au protoxyde.

De même on peut fixer les conditions d'expérience avec les mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau, pour préparer le protoxyde ou l'oxyde magnétique, en se reportant, pour les compositions du mélange gazeux et les températures, aux points correspondants des diagrammes pris dans les zones FeO ou Fe³O⁴.

Si nous considérons les méthodes de préparation de ces oxydes par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone secs, agissant sur le sesquioxyde chauffé, on peut dire que ces procédés ne peuvent pas donner un produit pur, puisque dans le gaz sec on peut toujours arriver au métal.

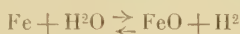
Toutefois, en se plaçant dans des conditions bien déterminées, il peut être possible de préparer un mélange riche en l'un des oxydes.

Nos diagrammes d'équilibres montrent dans le cas d'une réduction du sesquioxyde de fer par les gaz réducteurs secs, que la réaction au-dessous de 570° donnera successivement des mélanges allant du sesquioxyde au fer sans contenir de protoxyde; au-dessus de cette température la réduction passera par tous les corps intermédiaires.

CONCLUSIONS

Mes études sur les réactions réversibles de l'hydrogène avec les oxydes de fer se résument en un diagramme formé par trois branches de courbes.

Au-dessus de 570° nous avons les courbes des équilibres suivants :



Au-dessous de 570° , un seul système :



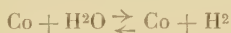
Le point triple où les trois phases solides :



coexistent en équilibre, correspond à la température de 570° .

Notre diagramme permet de préciser les conditions de préparation du protoxyde de fer par la méthode de Debray. Il montre que les phases solides des équilibres, étudiées par Sainte-Claire Deville, étaient aux hautes températures, Fe et FeO, et, au-dessous de 570° , Fe et Fe_3O_4 .

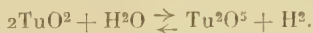
Avec les métaux voisins du fer nous avons étudié les équilibres suivants :



Avec le tungstène nous avons deux séries d'équilibres mesurés :



et



Cette recherche confirme l'existence des oxydes TuO_2 et Tu_2O_5 .

Le diagramme résumant ces mesures peut servir à définir les conditions de préparation de TuO^2 .

Nous avons montré, contrairement aux indications du mémoire déjà ancien de Regnault, que la vapeur d'eau n'oxydait pas le nickel ni les protoxydes de manganèse et d'uranium.

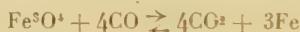
Mon travail, sur les équilibres avec l'oxyde de carbone et les oxydes de fer, donne en un diagramme tout à fait semblable à celui obtenu avec l'hydrogène. Au-dessus de 570° , nous avons obtenu deux équilibres avant d'arriver au fer :



et



Au-dessous de 570° un seul système, correspondant à l'équation :



L'existence du point triple se retrouvant sensiblement à 570° , est une vérification de nos mesures, il correspond au système invariant :



Au-dessous de la température du point triple, dans les conditions de nos expériences, FeO se transforme en oxyde magnétique et fer.

Nous avons observé cette transformation directement en maintenant, le protoxyde de fer préparé à haute température, au-dessous de 570° . Je me suis servi de la méthode métallo-graphique et de l'apparition des propriétés ferro-magnétiques, pour démontrer ce dédoublement du protoxyde de fer.

Enfin nous avons montré que nos mesures, sur les équilibres avec l'oxyde de carbone et avec l'hydrogène, permettent de calculer les constantes de l'équilibre du gaz à l'eau.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
------------------------	---

CHAPITRE PREMIER. — RÉACTIONS RÉVERSIBLES DE L'HYDROGÈNE SUR LES OXYDES DE FER

Considérations générales	4
HISTORIQUE. — Mémoire de Debray.	6
— Mesures de Sainte-Claire Deville.	7
— — de Preuner.	8
Premier dispositif de mesures (fig. 1)	10
Deuxième dispositif de mesures. Appareil à circulation des gaz (fig. 2).	11
Première série de mesures	14
Deuxième série de mesures résumées (diag. 1).	16
Calculs des chaleurs de réaction	20

CHAPITRE II. — RÉACTIONS RÉVERSIBLES DE L'HYDROGÈNE SUR QUEL- QUES OXYDES DES MÉTAUX DE LA FAMILLE DU FER

Equilibres avec le cobalt	23
Expériences sur le nickel	25
Equilibres avec le molybdène (diag. 2)	26
Equilibres avec le tungstène (diag. 3)	29
Expériences sur le protoxyde de manganèse	32
Expériences sur le protoxyde d'uranium.	33
Remarques.	33

CHAPITRE III. — RÉACTIONS RÉVERSIBLES DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LES OXYDES DE FER

Considérations générales	34
HISTORIQUE. — Expérience de Lowthian Bell.	35
— Mémoire de Baur et Glassner (diag. 4).	36
Dispositif expérimental employé (fig. 3).	37
Analyse du mélange CO, CO^2 par la mesure des indices avec la méthode interférentielle (fig. 4)	40

Préparation des gaz et tarage de l'appareil.	43
Marche générale des mesures	44
Interprétation des résultats résumés (diag. 5)	48
Calculs des chaleurs de réaction	49
CHAPITRE IV. — Calculs des constantes de l'équilibre du gaz à l'eau à partir des mesures précédentes (diag. 6).	
	50
CHAPITRE V. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OXYDES DE FER	
Instabilité du protoxyde de fer aux basses températures	53
Emploi de la méthode métallographique pour cette étude (fig. 5)	54
Emploi des mesures magnétiques.	57
Remarques sur les préparations du protoxyde de fer et de l'oxyde magnétique	60
CONCLUSIONS	61

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Méthodes pour la mesure des indices de réfraction.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 mai 1921.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 18 mai 1921.

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

